



Etude de l'applicabilité des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher pour le suivi des pesticides en milieux aquatiques.

Intiaz Ibrahim

► To cite this version:

Intiaz Ibrahim. Etude de l'applicabilité des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher pour le suivi des pesticides en milieux aquatiques.. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2013. Français. NNT : 2013EMSE0692 . tel-00864198

HAL Id: tel-00864198

<https://theses.hal.science/tel-00864198>

Submitted on 20 Sep 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



NNT : 2013 EMSE 0692

THÈSE

présentée par

Imtiaz IBRAHIM

pour obtenir le grade de
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Etude de l'applicabilité des échantillonneurs passifs POCIS et
Chemcatcher pour le suivi des pesticides en milieux aquatiques

Soutenue à Alès, le 06 juin 2013

Membres du jury

Président :	Pierre DOUMENQ	Professeur Laboratoire Chimie Environnement, Aix-Marseille
Rapporteurs :	Richard GREENWOOD Serge CHIRON	Professeur, Université de Portsmouth Directeur de Recherche, Université de Montpellier
Examineur(s) :	Cécile MIEGE Pierre DOUMENQ	Ingénieure de Recherche IRSTEA, Lyon Professeur Laboratoire Chimie Environnement, Aix-Marseille
Directeur(s) de thèse :	Catherine GONZALEZ Anne TOGOLA Valérie LAFOREST	Professeur, Ecole des Mines d'Alès Chercheur, BRGM, Orléans Maitre de recherche, Ecole des Mines St Etienne

REMERCIEMENTS

J'adresse ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Madame le Professeur Catherine Gonzalez (EMA), et Madame Anne Togola, Ingénieur Chercheur au BRMG, et co-encadrant principal de ce travail, de m'avoir fait l'honneur de m'accorder leur confiance, d'avoir supervisé avec rigueur mon travail de thèse, de m'avoir prodigué de précieux conseils.

Je tiens à remercier Madame Valerie Laforest, Maitre de recherche à l'Ecole nationale supérieure des Mines de St-Etienne (ENSM) et codirectrice de cette thèse, de m'avoir donné ma chance et de m'accorder sa confiance.

Je tiens à remercier Monsieur Miguel Lopez Ferber, directeur du laboratoire de Génie de l'environnement et de l'industrie (LGEI) de l'école des mines d'Alès (EMA), et Madame Laurence Amalric, responsable de l'unité de recherche « Chimie environnemental » au sein du département « Division des Laboratoires » du Bureau de recherche géologique et minière (BRGM), de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Richard Greenwood et Monsieur Serge Chiron pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant d'être rapporteurs de mon manuscrit et pour la compréhension et les efforts qu'ils ont consentis. Je souhaite également adresser mes profonds remerciements à Madame Cécile Miège, Ingénieure de Recherche à l'IRSTEA, et à Monsieur le Professeur Pierre Doumenq, Professeur à l'université d'Aix Marseille, pour accepter de juger mon travail et de participer au jury de ma soutenance.

Un grand merci à tous mes collègues de travail pour leur soutien et leur sympathie. Je citerai particulièrement Madame Sylvie Spinelli, technicienne supérieur à l'EMA, son aide très précieuse apportée tout au long de ce travail m'a permis d'apprendre énormément, mais aussi à travers ses qualités humaines, d'évoluer dans un environnement de travail très agréable. J'adresse également mes sincères remerciements à Madame Charlotte Coureau, technicienne au BRGM, pour ses conseils, son aide, son soutien technique et de son investissement en temps pour l'avancée de mes travaux.

Mes vifs remerciements à Murielle, Aziza, Yao, Christine, Guillaume, Liming, Thibault, Sébastien, Benjamin, Catherine, Jean-Philippe, Abdelatif, pour leur bonne humeur, leur disponibilité et surtout leur compréhension et leur aide de tous les instants. Une attention toute particulière à Madame Ingrid Bazin et Monsieur Majid El-Mossaoui pour leurs encouragements et leur soutien quotidien depuis mon arrivée aux laboratoires de l'EMA et du BRGM.

Merci aux membres du groupe BRL qui m'ont apporté un soutien technique sur les nombreuses campagnes d'échantillonnage, et d'avoir contribué efficacement pour faciliter mon travail. Comment pourrais-je conclure autrement ces premières lignes qu'en adressant mes plus sincères remerciements à ma famille auprès de qui j'ai trouvé un soutien sans mesure. A ce titre, je souhaiterais dédier une pensée à mes parents et ma grande sœur, qui ont toujours répondu présents, et plus particulièrement mon épouse, qui a fait preuve d'une grande patience et qui a été d'un grand secours moral en toutes situations. Un grand merci à mes amis Eghere, Shirine et Mohamed, pour leur soutien et encouragements durant ces trois longues années.

Cette thèse a entièrement bénéficié des supports financiers de l'école des mines d'Alès et de l'institut Carnot (BRGM), qu'ils trouvent ici le témoignage de ma reconnaissance.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	5
I -Composés phytopharmaceutiques.....	5
I.1 : Définitions	5
I.2 : Classification des pesticides.....	5
a .Classification en fonction des organismes cibles	5
b .Classification chimique	6
I.3 : Lien activité/chimie	6
I.4 : Consommation des pesticides.....	8
I.5 : Effets écotoxicologiques et impacts sanitaires.....	12
a .Impact sanitaire	12
b .Impact environnemental.....	13
I.6 : Réglementations des pesticides dans les masses d'eau	14
a . Réglementations environnementales	14
b . Réglementations sanitaires.....	16
I.7 : Etat des lieux.....	16
a .Suivi des pesticides dans les cours d'eau	17
b . Suivi dans les eaux souterraines.....	18
I.8 : Techniques d'analyses : méthodes d'extraction et instrumentations	24
a .Méthodes d'extraction.....	24
b .Les techniques d'analyse.....	25
II -Surveillance de la qualité de l'eau.....	28
II.1 : Stratégies et techniques d'échantillonnage classiques	28
II.2 : Introduction à l'échantillonnage passif	30
II.3 : Principe, théorie et modélisation.....	30
a .Généralités	30
b . L'échantillonnage en mode « équilibre »	35
c . Échantillonnage en mode intégratif	36
II.4 : Catégories d'échantillonneurs	37
a . Échantillonneurs passifs pour polluants organiques apolaires	37
b . Échantillonneurs passifs pour des polluants organiques polaires.....	40
II.5 : Méthodologies de calibration	47
a . Généralités	47
b . Facteurs influençant la diffusion.....	49
c . Méthode des corrections des Rs lab	51
MATERIEL ET METHODES.....	55
I - Sélection des pesticides et des échantillonneurs	55

I.1 : Sélection des pesticides	55
I.2 : Choix des échantillonneurs.....	57
I.3 : Produits étalons et matériel	57
II - Instruments analytiques	58
II.1 : Méthodes instrumentales (HPLC-MS/MS)	60
II.2 : Méthode instrumentale (UPLC-MS/MS).....	62
III - Validation en laboratoire des échantillonneurs sélectionnés	68
III.1 : Calibration des Chemcatcher en laboratoire	68
a . Sélection de la phase réceptrice	68
b .Calibration échelle pilote en milieu renouvelé	72
c . Calibration en milieu non-renouvelé (mode batch)	76
III.2 : Calibration des POCIS en laboratoire	79
a . Calibration échelle pilote en flux continu	79
IV - VALIDATION IN-SITU	84
IV.1 : Calibration en eau de surface : Essais canal BRL	84
a . Description du site expérimental	84
b . Démarche expérimentale	85
IV.2 : Exercice d'inter-comparaison des échantillonneurs passifs	86
a . Contexte	86
b . Description des sites et des campagnes d'échantillonnage.....	87
V - Applications environnementales	90
V.1 : Diagnostic des cours d'eau : Guyane française (DOM)	90
a . Contexte de l'étude	90
b . Description des sites.....	93
c . Exposition des échantillonneurs passifs	93
d . Traitement des échantillons et analyses	96
V.2 : Distribution spatiale et évolution temporelle des pesticides dans la nappe alluviale de l'Ariège.	96
a . Contexte de l'étude	96
b . Description des sites d'étude	99
c . Exposition des échantillonneurs	100
d . Traitement des échantillons et analyses	101
V.3 : Distribution spatiale des pesticides dans le Lez	101
a . Contexte de l'étude	101
b . Description des sites d'étude	105
c . Exposition des échantillonneurs	106
d . Traitement des échantillons et analyses	108
e . Caractéristiques générales de l'eau sur les points d'exposition.....	109
Résultat et discussion : validation des outils.....	111
I -Validation en laboratoire des échantillonneurs passifs	111

I.1 : Chemcatcher	111
a . Sélection de la phase réceptrice	111
b . Calibration échelle pilote en milieu renouvelé	115
c . Calibration en milieu non-renouvelé	125
I.2 : POCIS	130
a . Calibration échelle pilote en milieu renouvelé	130
I.3 : Comparaison des taux d'échantillonnage POCIS et Chemcatcher pour les pesticides	141
II -Validation in-situ	142
II.1 : Calibration en eau de surface : Essais canal BRL	142
a . Propriétés physico-chimiques de l'eau	142
b . Présence des pesticides dans l'eau	143
c . Accumulation des pesticides	144
d .Taux d'échantillonnage in-situ des pesticides calculés pour les POCIS	149
e .Taux d'échantillonnage in-situ des pesticides calculés pour les Chemcatcher	150
f . Conclusion	151
II.2 : Exercice d'inter-comparaison des échantillonneurs passifs	151
a . Cas de la Charente, eau de surface	151
b . Cas de l'étang de Thau : eau marine	155
II.3 : Approche d'une méthode d'extrapolation R_s Lab/ R_s in-situ	160
a . Principe de l'approche	160
b . Méthodes de calcul	161
c . Résultats	164
d . Conclusion	165
II.4 : Validation des R_s in-situ calculés	168
a . Validation en eau de surface	168
b .Validation en eau souterraine	173
c . Conclusion	176
RESULTAT ET DISCUSSION : APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES.....	177
I - Analyse qualitative et potentiel des échantillonneurs passifs pour un screening des pesticides.....	177
I.1 : Cas de la Guyane.....	177
a . Site de Cacao	177
b .Site de Javouhey	181
I.2 : Cas du Lez	183
a . Pesticides identifiés	183
b . Accumulation des pesticides par les Chemcatcher et POCIS	185
c . Distribution spatiale des pesticides	189
d . Conclusion	191
I.3 : Cas de l'Ariège	192

a . Composés identifiés dans les 5 piézomètres	192
b . Comparaison des méthodes d'échantillonnage ponctuel et POCIS	192
c . Distribution spatiale des pesticides	194
II - Analyse quantitative et intérêt métrologique des échantillonneurs passifs	195
II.1 : Cas du Lez	195
a . Répartition des niveaux de concentrations des pesticides	195
b . Analyse quantitative : POCIS vs Chemcatcher	198
c . Influence des vitesses d'écoulements sur les R_s	202
d . Conclusion	204
II.2 : Cas de l'Ariège (eaux souterraines).....	204
a . Variabilité spatio-temporelle des niveaux de triazines	205
b . Impact de la circulation d'eau.....	210
c . Répartition des pesticides dans la colonne d'eau au point C.....	211
d . Conclusion	212
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	213
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	219
ANNEXES	229
PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	258

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Quantités de substances actives (en tonnes) vendues en France de 1998 à 2011 (IUPP, 2012).	8
Figure 2 : Évolution du chiffre d'affaire des pesticides en France (en millions d'euros) (IUPP, 2011).	9
Figure 3 : Répartition française des phytosanitaires selon le type de culture (Ecophyto R&D, 2010).	10
Figure 4 : Interactions et transfert des pesticides dans les différents compartiments environnementaux (INRA, 2005).	13
Figure 5 : Nombre de pesticides quantifiés en 2010 dans les cours d'eau en France et concentrations moyennes annuelles en µg/l pour chaque point de mesure. (Données ODE, Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS)).	19
Figure 6 : Fréquence de quantification annuelle des pesticides dans les cours d'eau en métropole (en haut) et dans les DOM (en bas) pour l'année 2010. H=herbicide ; I=insecticide ; F=fongicide. *Substances interdites d'utilisation en France et dans l'UE (données ODE, Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS)).	20
Figure 7 : Nombre de pesticides quantifiés dans les eaux souterraines en France en 2010 et concentrations moyennes annuelles en µg/l pour chaque point de mesure. (Données ODE, Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS)).	22
Figure 8 : Fréquence de quantification annuelle des pesticides dans les eaux souterraines en métropole (en haut) et dans les DOM (en bas) pour l'année 2010. H=herbicide ; I=insecticide ; F=fongicide. *Substances interdites d'utilisation en France et dans l'UE	23
Figure 9 : Description d'une procédure d'extraction liquide-solide (SPE).	24
Figure 10 : Différentes phases d'accumulation correspondant au transfert de masse de composés de la phase aqueuse vers la phase réceptrice ().	31
Figure 11 : Descriptions des différents milieux impliqués lors du transfert de masse des polluants vers la phase réceptrice d'un échantillonneur passif (Seethapathy et al, 2008).	32
Figure 12 : Schéma présentant les concentrations aux bornes limites des différentes couches d'un échantillonneur passif.	32
Figure 13 : Profils de concentration fournis par échantillonnage ponctuel et par échantillonnage passif (Bopp, 2004).	37
Figure 14 : SPMD formé d'une membrane de perméation en LDPE remplie d'un polymère lipidique de synthèse, la trioléine (Huckins et al, 2007).	38
Figure 15 : Dosimètre céramique avec et sans capsule (Nyoni et al, 2010).	39
Figure 16 : Figure représentant un échantillonneur PDB (Nyoni, 2010).	39
Figure 17 : Échantillonneur MESCO formé d'une membrane en LDPE, séparée par soudure en 4 segments distincts, contenant des tubes en silicone et des barreaux imprégnés d'une couche de PDMS (barreau Twister™) (Nyoni, 2010).	40
Figure 18 : Configuration d'un échantillonneur POCIS (à gauche) et photo d'un POCIS (Alvarez et al, 2004).	41
Figure 19 : Cage de déploiement conçue pour l'exposition des POCIS (Cefas).	42
Figure 20 : Modèle des Chemcatcher® (1ère génération), (Université Portsmouth)	45
Figure 21 : Modèle des Chemcatcher (2ème génération) (Université Portsmouth).	45
Figure 22 : Courbe d'accumulation dans un échantillonneur passif et zone linéaire correspondant au fonctionnement intégratif (Cw=constante)	48
Figure 23 : Cinétique d'accumulation et d'élimination d'un PRC dans un échantillonneur passif sous condition isotropique (Tang et al, 2012)	51
Figure 24 : Montage expérimental pour l'étude d'affinité des différents disques vis-à-vis des pesticides cibles	70

Figure 25 : Principe de fonctionnement du pilote de calibration en flux continu.	73
Figure 26 : Pilote en flux continu pour la calibration des Chemcatcher	73
Figure 27 : Montage pour la calibration des Chemcatcher en milieu non renouvelé.....	79
Figure 28 : Pilote en flux continu pour la calibration des POCIS et montage sur carrousel. ...	83
Figure 29 : Réseau de canaux BRL et réseau de distribution de l'eau du Rhône.....	85
Figure 30 : Localisation de l'étang de Thau	87
Figure 31: Plateforme de déploiement situé sur l'étang de Thau (à gauche) et cages contenant les échantillonneurs passifs (à droite).	88
Figure 32 : Réseau hydrographique de la Charente	89
Figure 33 : District hydrographique de la Guyane (CBG, 2009).	91
Figure 34 : Exposition des échantillonneurs POCIS sur le site de Cacao.	94
Figure 35 : Exposition des POCIS sur le site de Javouhey.	95
Figure 36 : Bassins versant de l'Ariège et de l'Hers Vif dans la région Midi-Pyrénées.	97
Figure 37 : Formations géologiques du bassin versant de l'Ariège et de l'Hers Vif.	98
Figure 38 : Points d'exposition des échantillonneurs POCIS sur le site de l'Ariège.....	100
Figure 39 : Carte hydrogéologique simplifiée du bassin versant Lez-Mosson.....	102
Figure 40 : Réseau hydrographique du bassin versant Lez-Mosson.....	103
Figure 41 : Débordement de la vasque de la source du Lez.	104
Figure 42 : Déversoir et canal de restitution du débit réservé dans le Lez à 300 m en aval de la source.....	104
Figure 43 : Apport d'eau du Rhône dans le Lez au droit de la station Lavalette situé en amont de Montpellier.....	105
Figure 44 : Délimitation de la zone d'étude dans le Lez.	106
Figure 45 : Points d'exposition des échantillonneurs passifs.	107
Figure 46 : Exposition des échantillonneurs passifs dans la station hydrométrique près de la source du Lez.....	107
Figure 47 : Localisation de la station Pierre Blanche, commune de Mauguio (Hérault)	108
Figure 48 : Chemcatcher (à gauche) et POCIS (à droite) en cours de montage dans les cages de déploiement.	109
Figure 49 : Suivi de la concentration des pesticides dans les béciers témoins.	112
Figure 50 : Évolution de la concentration de pesticides dans la phase aqueuse en présence des différents disques adsorbants : C18 (n=3), SDB-XC (n=3) et SDB-RPS (n=3). DIA et DEA : C18 (n=2), SDB-XC (n=3) et SDB-RPS (n=3).	113
Figure 51 : Comparaison des quantités accumulées dans les supports C18 (n=3), SDB-XC (n=3) et SDB-RPS (n=3). * C18 (n=2), SDB-XC (n=3) et SDB-RPS (n=2).	115
Figure 52 : Évolution des concentrations des pesticides en phase aqueuse durant la calibration des Chemcatcher en laboratoire sur le pilote à flux continu.	116
Figure 53 : Exemples d'accumulation des pesticides dans les Chemcatcher en fonction du temps d'exposition.....	118
Figure 54 : Relation entre les taux d'échantillonnage du Chemcatcher et l'hydrophobicité des pesticides (LogK_{ow}).....	120
Figure 55 : Comparaison des taux d'échantillonnage par familles chimiques (bleu : triazines, rouge : phénylurées, orange : chloroacétanilides, violet : phénylamides, gris : autres familles).....	121
Figure 56 : Évolution des concentrations des pesticides dans la phase aqueuse (ratio C/C_0) du bécier témoin.....	125
Figure 57 : Cinétiques de disparition des composés dans la phase aqueuse en présence du Chemcatcher (C18/PES) (n=3).....	126
Figure 58 : Forme linéarisée du modèle cinétique de premier ordre décrivant la disparition des pesticides de la phase aqueuse (n=3).....	127
Figure 59 : Comparaison des taux d'échantillonnage déterminés en milieu renouvelé (échelle pilote; n=2) et non-renouvelé, calculés par les méthodes 1 et 2 (n=3);	128
Figure 60 : Accumulation du métoxuron dans le POCIS (n=3).....	131
Figure 61 : Accumulation non-linéaire dans le POCIS du flusilazole, cyprodinyl, prochloraze, bitertanol, diféconazole et le trifloxystrobin.	132

Figure 62 : Exemples d'accumulation du méthabenzthiazuron, de la diméthénamide, de la terbutylazine, du métalaxyl, du néburon, et de la fenpropimorphe dans le POCIS.....	133
Figure 63 : Exemples d'échantillonnage intégratif du POCIS pour le prométryne, la terbutryne, la DIA, l'acétochlore, l'alachlore, l'imazalil, l'atrazine et le metconazole.....	134
Figure 64 : Relation entre les taux d'échantillonnage du POCIS et l'hydrophobicité (LogKow) des pesticides étudiés (M= métamitron; C= chloroxuron; F=fenpropimorphe).	136
Figure 65 : Taux d'échantillonnage des POCIS classés par familles chimiques de pesticides, du plus polaire au moins polaire (n=3).....	137
Figure 66 : Comparaison des Rs moyens du POCIS pour différentes familles chimiques : urées, triazines, azoles et amides (urées : n=11 ; triazines : n=14 ; azoles : n=11 ; amides : n=11).....	139
Figure 67 : Taux d'échantillonnage (mL/j) des pesticides obtenus pour les Chemcatcher (C18/PES) et les POCIS version pharmaceutique.	141
Figure 68 : Taux d'échantillonnage par unité de surface (Rs/A en cm/j), ou coefficient global de transfert de masse (k0), pour le Chemcatcher (C18/PES) et le POCIS « version pharmaceutique ».....	141
Figure 69 : Profils de concentration du métolachlore et du tébuconazole durant la campagne de calibration in-situ.....	143
Figure 70 : Accumulation des pesticides dans les POCIS exposés durant 21 jours dans le canal BRL.....	145
Figure 71 : Accumulation de la DIA et du métolachlore dans le POCIS.	146
Figure 72 : Quantités moyennes de pesticides accumulées dans les Chemcatcher polaires (C18/PES et SDB-XC/PES) déployés dans la Charente pendant 15 jours (n=3).	153
Figure 73 : Concentrations moyennes des pesticides dans la Charente calculés à partir des échantillonneurs passifs (POCIS et Chemcatcher) et de l'échantillonnage ponctuel.....	154
Figure 74 : Quantités de pesticide accumulées par les Chemcatcher déployés dans l'étang de Thau.	157
Figure 75 : Concentrations moyennes des pesticides dans l'étang de Thau calculées à partir des Chemcatcher (C18/PES) et de l'échantillonnage ponctuel. Diuron (C_{TWA} : n=1).	158
Figure 76 : C_{TWA} par les POCIS via les RsLab, Rs in-situ (mesuré), Rs in-situ (calculé) et concentrations mesurées par l'échantillonnage ponctuel à la source du Lez	169
Figure 77 : C_{TWA} par les POCIS via les RsLab, Rs in-situ (mesuré), Rs in-situ (calculé) et concentrations mesurées par l'échantillonnage ponctuel sur le point amont Lavalette.....	170
Figure 78 : C_{TWA} par les POCIS via les RsLab, Rs in-situ (mesuré), Rs in-situ (calculé) et concentrations mesurées par l'échantillonnage ponctuel à la station Pierre Blanche.....	170
Figure 79 : C_{TWA} via le POCIS et mesurées via l'échantillonnage ponctuel dans l'eau souterraine en Ariège, au point D pour la campagne du mois de Mai.	173
Figure 80 : C_{TWA} via le POCIS et mesurées via l'échantillonnage ponctuel dans l'eau souterraine en Ariège, au point B pour la campagne du mois de Mai.	174
Figure 81 : Distribution spatiales des pesticides identifiés via les POCIS dans les cours d'eau du site de Cacao.	179
Figure 82 : Distribution spatiales des pesticides identifiés via les POCIS dans les cours du site de Javouhey.	181
Figure 83 : Réplicats des quantités de pesticide accumulées dans les Chemcatcher déployés à la source du Lez	186
Figure 84 : Réplicats des quantités de pesticide accumulées dans les Chemcatcher déployés à la station Pierre Blanche (PB).....	186
Figure 85 : Dépôt de vase dans les Chemcatcher exposés à la station Pierre Blanche du canal BRL.....	187
Figure 86 : Réplicats des quantités de pesticide accumulées dans les POCIS déployés à la station Source du Lez.....	188
Figure 87 : Réplicats des quantités de pesticide accumulées dans les POCIS déployés à la station Pierre Blanche (PB).	188
Figure 88 : Concentrations des pesticides mesurées et calculées aux 4 points de mesure (Source du Lez, amont Lavalette, Station Pierre Blanche, aval Lavalette).	197

Figure 89 : Comparaisons des profils de C_{twa} (POCIS et Chemcatcher) avec les profils de concentrations issues de l'échantillonnage ponctuel à la source du Lez.....	199
Figure 90 : Comparaisons des profils de C_{twa} (POCIS et Chemcatcher) avec les profils de concentrations issues de l'échantillonnage ponctuel (Amont Lavalette).....	200
Figure 91 : Comparaisons des profils de C_{twa} (POCIS et Chemcatcher) avec les profils de concentrations issues de l'échantillonnage ponctuel (Pierre Blanche).....	201
Figure 92 : Comparaison des profils de concentrations mesurées et des C_{twa} pour l'atrazine aux points A, D, E et C pour la période de mai à septembre.....	207
Figure 93 : Comparaison des profils de concentrations mesurées et des C_{twa} pour la DEA aux points A, D, E et C pour la période de mai à septembre.....	208
Figure 94 : Comparaison des profils de concentrations mesurées et des C_{twa} pour le métolachlore aux points A, B, D et E pour la période de mai à septembre.....	209
Figure 95 : Influence de la circulation de l'eau sur la représentativité des C_{twa} via POCIS pour la DEA au point de mesure B.	210
Figure 96 : Evolution spatio-temporelle des C_{twa} de l'atrazine et la DEA, mesurées via le POCIS dans la colonne d'eau au point C.....	211
Figure 97 : Evolution spatio-temporelle des C_{twa} de la propazine, mesurées via le POCIS dans la colonne d'eau au point C.....	212

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Principales familles chimiques des pesticides.....	7
Tableau 2 : Principales substances actives utilisées dans les cultures en France métropolitaine en 2006 (Grande cultures, viticulture, arboriculture) et 2007 (cultures légumières) (Afssa, 2009).....	11
Tableau 3 : Normes de qualité environnementale pour les pesticides fixées par la DCE (EC, 2008) pour les eaux de surface.	15
Tableau 4 : Exemples de phases adsorbantes utilisées pour l'extraction des pesticides dans les eaux.....	26
Tableau 5 : Exemples de méthodes d'analyse de pesticides par LC/MS.	28
Tableau 6 : Normes régissant l'échantillonnage dans le cadre du suivi de la qualité des masses d'eau (AFNOR).	29
Tableau 7 : Applications environnementales des POCIS et classes de composés échantillonnés dans les différents compartiments aquatiques.	43
Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques* des composés sélectionnés pour l'étude de thèse.	56
Tableau 9 : Répartition des molécules entre les deux laboratoires.	59
Tableau 10 : Gradient d'élution pour l'analyse des pesticides par HPLC (Waters 2695).....	60
Tableau 11 : Temps de rétention et paramètres de détection des pesticides par HPLC-ESI-MS2 (Micromass Quatro micro, Waters).....	61
Tableau 12 : Limites de quantification (LQ) et de détection (LD) pour les 22 composés analysés par HPLC-ESI-MS2 (Micromass Quatro micro, Waters).	62
Tableau 13 : Gradient d'élution pour l'analyse de 27 composés (méthode PN1) par UPLC (ACQUITY Waters).....	63
Tableau 14 : Gradient d'élution pour l'analyse de 37 composés (méthode PN2) par UPLC (ACQUITY Waters).....	63
Tableau 15 : Temps de rétention et paramètres de détection des pesticides par UPLC-ESI-MS ² (Quatro Premier, Waters) (Liste PN1).....	64
Tableau 16 : Temps de rétention et paramètres de détection des pesticides par UPLC-ESI-MS ² (Quatro Premier, Waters) (Liste PN2).....	65
Tableau 17 : Valeurs des points d'étalonnage pour l'analyse des pesticides par UPLC-MS2 (Micromass Quatro micro, Waters).	66
Tableau 18 : Critères de validation pour les analyses UPLC/MS/MS : Temps de rétention et ion ratio	67
Tableau 19 : Caractéristiques des disques C18, SDB-XC et SDB-RPS.....	68
Tableau 20 : Composés sélectionnés pour l'étude de la validation des Chemcatcher.	69
Tableau 21 : Intervalles de prélèvement des échantillons d'eau et des Chemcatcher durant les 2 expériences de calibration.	75
Tableau 22 : Pesticides sélectionnés pour l'étude de calibration des POCIS en laboratoire.	81
Tableau 23 : Références des points et des dates d'exposition des POCIS sur les sites de Cacao et de Javouhey,.....	95
Tableau 24 : date de déploiement par site.....	101
Tableau 25 : Propriétés physicochimiques de l'eau et conditions hydrodynamiques d'exposition des échantillonneurs passifs (n=3).....	109
Tableau 26 : Concentrations moyennes des pesticides dans la phase aqueuse durant le temps d'exposition.....	117
Tableau 27 : Droites de régression décrivant l'accumulation des pesticides dans les Chemcatcher placés au niveau supérieur et inférieur du carrousel et les taux d'échantillonnages (Rs).	119

Tableau 28 : Comparaison des R_s de cette étude avec les valeurs disponibles dans la littérature.....	123
Tableau 29 : Constantes cinétiques d'accumulation (k_{acc}) et de partage ($K_{s/w}$).....	127
Tableau 30 : Concentrations moyennes des pesticides dans la phase aqueuse durant la période d'exposition.....	130
Tableau 31 : Taux d'échantillonnage (R_s) calculés pour 52 molécules lors de la calibration en laboratoire du POCIS « version pharmaceutique ».....	135
Tableau 32 : Comparaison des taux d'échantillonnage des pesticides obtenus dans cette étude avec les valeurs disponibles dans la littérature.	140
Tableau 33 : Paramètres physico-chimiques mesurés durant la calibration in-situ sur le canal BRL.....	142
Tableau 34 : Concentrations moyennes (ng/L) des composés dans la phase aqueuse.	143
Tableau 35 : Quantités de pesticides accumulées dans les Chemcatcher (duplicats) à différents intervalles de temps d'exposition.	148
Tableau 36 : Taux d'échantillonnage in-situ calculés après calibration dans le canal et R_s déterminées lors de la calibration en laboratoire.....	149
Tableau 37 : Propriétés physicochimiques de l'eau de la Charente et autres paramètres d'exposition des échantillonneurs passifs (Miège et al, 2012).....	152
Tableau 38 : Propriétés physicochimiques de l'eau de la Charente et autres paramètres d'exposition des échantillonneurs passifs (Miège et al, 2012).....	156
Tableau 39 : Comparaison des taux d'échantillonnage en laboratoire et in-situ.....	161
Tableau 40 : Comparaison des résultats de différentes méthodes de calcul des R_s in-situ.	163
Tableau 41 : Comparaison de la méthodologie de calcul pour les urées	163
Tableau 42 : Valeurs des R_s in-situ recalculés à partir du ratio moyen global (8 composés sans métabolites). *DIA : R_s in-situ calculé via le ratio (R_{sLab}/R_s in-situ) de la DEA.	166
Tableau 43 : Paramètre d'exposition des POCIS dans le Lez.....	168
Tableau 44 : Comparaison des écarts relatifs entre les concentrations prédites par les POCIS (via R_s in-situ mesuré et calculé), et les concentrations mesurées via l'échantillonnage ponctuel pour le site du Lez.....	172
Tableau 45 : Comparaison des écarts relatifs entre les C_{TWA} par les POCIS (via R_s in-situ mesuré et calculé), et les concentrations mesurées via l'échantillonnage ponctuel en Ariège au point de mesure D et B pour la campagne de Mai.	175
Tableau 46 : Identification des pesticides dans le site de Cacao.	180
Tableau 47 : Identification des pesticides dans le site de Javouhey.	182
Tableau 48 : Comparaison des résultats d'analyse des pesticides quantifiés sur les différents sites à partir des deux méthodes d'échantillonnage.....	184
Tableau 49 : Distributions des pesticides identifiés par les échantillonneurs passifs.....	190
Tableau 50 : Comparaison des résultats d'analyse qualitative des composés dans les échantillons d'eau et les échantillonneurs passifs (cas de l'Ariège).....	193
Tableau 51. Comparaison des rapports de concentrations mesurées et des C_{TWA} calculés via R_{sLab} (POCIS et Chemcatcher) et les rapports des vitesses d'écoulement.	203
Tableau 52 : Comparaison des rapports de C_{TWA} via R_s in-situ (POCIS) obtenus à une vitesse de 2,5 cm/s et des concentrations mesurées, et les rapports des vitesses d'écoulement.....	203
Tableau 53 : Comparaison des variations des écarts entre les C_{TWA} et calculées à partir des valeurs mesurées via l'échantillonnage ponctuel au point B.	210

LISTE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Liste des 33 substances caractéristiques du bon état chimique.	229
ANNEXE 2 : Rendements de récupération des 22 pesticides (+atrazine d5) sur les Empore disques C18, SDB-XC et SDB-RPS, pour les essais d'affinité pesticides-Empore disques.	230
ANNEXE 3 : Validation de la circulation des fluides pour la calibration des POCIS en laboratoire.	231
ANNEXE 4 : Rendement d'extraction de 22 pesticides (+atrazine d5) par SPE (OASIS HLB) pour la calibration des Chemcatcher.	232
ANNEXE 5 : Rendement d'extraction de 60 pesticides par SPE (OASIS HLB) pour la calibration des POCIS en laboratoire.....	233
ANNEXE 6 : Stabilité des concentrations dans l'eau durant les expérimentations Chemcatcher dans le pilote.	237
ANNEXE 7 : Cinétiques d'accumulations des pesticides dans le POCIS lors de la calibration des POCIS en laboratoire.....	239
ANNEXE 8 : Accumulation des pesticides dans les Chemcatcher, site de Lavalette	247
ANNEXE 9 : Accumulation des pesticides dans les POCIS, site de Lavalette	249
ANNEXE 10 : Comparaison des profils de concentrations mesurées et des C_{twa} pour la simazine aux points A, D, E et C pour la période de mai à septembre, sites de l'Ariège.....	251
ANNEXE 11 : Niveaux piézométriques mesurés pendant les périodes d'exposition des POCIS.....	255

FINANCEMENTS :

Cette thèse s'est déroulée en collaboration entre l'Ecole des Mines d'Alès et le BRGM, Centre de Recherche d'Orléans, et a bénéficié d'un financement de l'Institut CARNOT-BRGM et d'un financement en propre de l'Ecole des Mines d'Alès



INTRODUCTION

Si les pesticides ont constitué un progrès dans la maîtrise des ressources alimentaires (augmentation des rendements agricoles) et l'amélioration de la santé publique (lutte contre les insectes vecteurs de maladies), le revers de la médaille est l'apparition fréquente de ces substances dans les milieux aquatiques. Malgré les avantages liés à l'utilisation de ces substances, de nombreuses questions se posent quant au devenir de ces composés dans l'environnement et leur toxicité vis-à-vis de l'homme et de son écosystème. Dans un souci de protection de la santé et de l'environnement, la réglementation des pesticides s'est donc accrue ces dernières années aussi bien au niveau national qu'international.

Les aspects réglementaires liés à la présence des pesticides dans les écosystèmes aquatiques répondent donc aux enjeux environnementaux et sanitaires.

L'établissement de la directive cadre sur l'eau (DCE) a permis de renforcer la politique globale de l'eau en termes de protection des ressources en eau. Elle vise à prévenir et réduire la pollution des eaux, promouvoir son utilisation durable, protéger l'environnement et améliorer l'état des écosystèmes aquatiques.

Dans le cadre de la DCE, la surveillance de la qualité des eaux repose sur un certain nombre de directives européennes, dont la directive 2006/11/CE concernant la pollution engendrée par certaines substances dangereuses déversées dans les milieux aquatiques et la directive 2008/105/CE établissant des normes de qualité environnementales (NQE) dans le domaine de l'eau. Cette directive fixe les limites de concentration tolérées dans les eaux de surface (continentales et côtières) pour un nombre de substances ou groupes de substances identifiés comme prioritaires en raison du risque significatif qu'elles présentent pour l'environnement aquatique. Ces NQE ont été définies principalement pour les substances prioritaires et ces valeurs sont spécifiques des substances détectées dans une eau de surface. Concernant les eaux souterraines, des normes de qualité ont été fixées par la directive européenne du 12 décembre 2006 (2006/118/CE). Les normes de qualité ne sont pas spécifiques aux composés, et la majorité des substances actives doivent respecter un seuil identique.

Compte tenu de la présence dans les masses d'eau de pesticides dangereux, un suivi régulier est nécessaire afin de contrôler la qualité de l'eau et de s'assurer du respect des normes fixées.

Au regard de la DCE, la mise en place de programmes de surveillance est obligatoire, afin d'évaluer et de suivre l'état écologique et l'état chimique des masses d'eau.

La surveillance des pesticides dans les différents milieux aquatiques nécessite une stratégie d'échantillonnage permettant d'obtenir un échantillon représentatif du milieu étudié. Les techniques d'échantillonnage traditionnellement utilisées lors des campagnes de surveillance sont basées sur des prélèvements ponctuels d'eau. Les différentes stratégies d'échantillonnage développées pour les programmes de surveillance des pesticides, précisent les fréquences de prélèvement adaptées pour un suivi sur le long terme de la qualité des masses d'eau. En France, dans le cadre DCE, ces fréquences d'échantillonnage sont définies pour les eaux de surface par la circulaire CE 2007/24, et pour les eaux souterraines par la circulaire CE 2005/14.

Concernant les pesticides inscrits dans la liste des 41 substances dangereuses et/ou prioritaires (DCE), la fréquence est fixée à 12 prélèvements par an et pour les pesticides compris dans la liste des substances jugées pertinentes, elle est de 4 prélèvements par an. Ces obligations sont réglementaires, mais ne permettent pas forcément d'accéder à un niveau d'information suffisant pour réellement caractériser ces milieux. Ces fréquences sont, cependant très faibles, et cela pose un problème de représentativité des échantillons

prélevés pour l'analyse. En effet, des informations pertinentes concernant les niveaux de contaminations (pollution ponctuelle ou pic de pollution diffuse) peuvent échapper à la surveillance.

Afin d'avoir une image fidèle et plus représentative du niveau réel de la pollution dans un milieu donné, les prélèvements ponctuels doivent être faits à un pas de temps plus réduit, permettant ainsi d'établir un profil plus précis de l'évolution de l'état de la contamination. Cependant, cela nécessite une logistique assez coûteuse avec d'importants volumes d'eaux à traiter et un investissement en temps non-négligeable.

Pour satisfaire aux nouvelles exigences de surveillance des milieux aquatiques et disposer de données fiables permettant de mieux caractériser la variation spatio-temporelle de la pollution dans les différents compartiments aquatiques, il est actuellement proposé une méthode alternative d'échantillonnage basée sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs.

Les échantillonneurs passifs ont été initialement développés et utilisés pour la surveillance de la qualité de l'air (Namiesnik et al, 2005), mais ce n'est qu'au cours de ces quinze dernières années qu'ils sont utilisés dans les milieux aquatiques pour le suivi de différentes catégories de polluants (Huckins et al. 1993). Cette méthode d'échantillonnage est basée sur l'utilisation de dispositifs capables de concentrer in-situ les micropolluants présents dans la phase dissoute du milieu aquatique. L'utilisation de ces outils présente plusieurs avantages : ils sont faciles à manipuler sur le terrain et ne consommant pas d'énergie, leur conditionnement et leur traitement sont relativement plus simples que ceux des échantillons d'eau.

De par leur grande capacité à concentrer les ultra-traces, ils permettent d'accroître la sensibilité de l'analyse et d'atteindre ainsi des limites de détections basses. Cette capacité d'accumulation permet ainsi de mettre en évidence la présence de composés parfois indétectables via les méthodes d'échantillonnage classiques (Kot-Wasik et al. 2007).

L'un des intérêts majeurs de l'utilisation de ces dispositifs est qu'ils permettent un échantillonnage intégré dans le temps, donnant ainsi accès à la concentration moyenne du polluant (C_{twa} : time weighted average concentration) en phase dissoute durant la période d'échantillonnage (Kot-Wasik et al. 2007), fournissant ainsi une image plus représentative du niveau moyen de contamination du milieu.

Il existe une grande variété d'échantillonneurs passifs actuellement disponibles, permettant l'analyse de polluants organiques aux propriétés extrêmement variées. Les propriétés intrinsèques des échantillonneurs doivent répondre à des spécificités inhérentes aux milieux d'échantillonnage et aux propriétés physicochimiques des polluants cibles.

Cependant, à l'état actuel des connaissances, l'applicabilité des échantillonneurs passifs en tant qu'outil d'analyse quantitative pour le suivi de polluants organiques est encore au stade de recherche. La maîtrise et les connaissances de ces outils sont toutefois différentes selon les catégories d'échantillonneur.

Parmi les échantillonneurs conçus pour l'analyse des polluants organiques hydrophobes, les SPMD (Semi Permeable Membrane Device) sont les outils qui ont fait l'objet de plus de recherche, tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif. Ces études portent également sur l'évaluation de leurs performances et de leurs limites d'application dans différents compartiments de l'environnement tels que l'air, les sédiments, les eaux côtières et continentales (eau de surface et souterraine), mais aussi les eaux usées. Dans les milieux aquatiques, cet outil permet notamment de quantifier des composés tels que les polychlorobiphényles (PCB) ou encore les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). D'autres types d'échantillonneurs pour les polluants organiques apolaires, tels que le

MESCO (Membrane Enclosed Sorptive Coating) et le Chemcatcher (version apolaire), présentent des aspects intéressants pour les applications quantitatives. La connaissance de ces outils est également très avancée.

Concernant les échantillonneurs de polluants organiques polaires, l'état des connaissances est plus limité. Les deux principaux outils utilisés sont le POCIS (Polar Organic Chemical Sampler) et le Chemcatcher (version polaire). Leur développement étant plus récent, leurs applications dans l'environnement concernent essentiellement des études qualitatives, pour un diagnostic de la présence de polluants dans un milieu, l'identification des flux de polluants et pour d'autres tests en lien avec l'impact écotoxicologique. Ces outils permettent de rechercher une variété de polluants de différentes classes chimiques, par exemple les composés pharmaceutiques et les pesticides.

L'évaluation de l'applicabilité des POCIS et des Chemcatcher dans la détermination des C_{twa} des pesticides présents dans les masses d'eau requiert au préalable, une expérimentation en laboratoire pour calibrer l'échantillonneur passif afin de déterminer sous conditions contrôlées, les taux d'échantillonnage (R_s) pour les polluants cibles dans le milieu aquatique.

Il existe toutefois une grande disparité entre les techniques de calibration répertoriées dans la littérature. En effet, ces techniques diffèrent entre elles, d'un point de vue exposition de l'échantillonneur (selon le montage expérimental utilisé), mais aussi au niveau des conditions d'exposition (type d'eau, température, niveau de turbulence, etc) (Greenwood et al, 2007). Les taux d'échantillonnage des pesticides disponibles dans littérature pour les Chemcatcher et les POCIS sont aussi limités, et leurs conditions d'obtention ne sont pas toujours bien détaillées. Etant donné que certains paramètres environnementaux (conditions hydrodynamiques, température, biofouling, etc) peuvent influencer la capacité d'échantillonnage passif, il est important d'évaluer l'impact que cela peut avoir sur la fiabilité des R_s et donc sur la détermination des C_{twa} dans un milieu aquatique.

Afin de contribuer à l'évaluation de l'applicabilité des échantillonneurs passifs pour la surveillance des pesticides dans les milieux aquatiques, ce travail de cette thèse consiste à étudier et à comparer l'efficacité des échantillonneurs POCIS et Chemcatcher polaire pour la détermination des niveaux de concentration de 65 pesticides dans les masses d'eau de surfaces et souterraines.

Les objectifs de cette thèse sont multiples :

- 1- Evaluer en laboratoire, les capacités des POCIS et des Chemcatcher à échantillonner les pesticides sélectionnés, définir et comparer leur efficacité en tant qu'outils quantitatifs pour l'échantillonnage intégratif des molécules, via la détermination des taux d'échantillonnage.
- 2- Définir l'impact des conditions environnementales sur le fonctionnement intégratif des POCIS et des Chemcatcher lors d'exposition en milieu réel et déterminer des taux d'échantillonnage in-situ. Vérifier, sur des critères de répétabilité d'accumulation et de durée de fonctionnement intégratif l'applicabilité des outils, définir leur fiabilité dans la détermination de concentrations représentatives des niveaux réels de pollution dans les masses d'eau.
- 3- Evaluer les performances et limites d'application des échantillonneurs passifs pour une approche qualitative, afin de répondre à des problématiques environnementales liées à la présence des pesticides dans les eaux de surfaces et souterraines.

- 4- Dans le cadre de problématiques environnementales avérées, montrer les apports mais aussi les limites des informations apportées par les échantillonneurs passifs

Le présent travail est décrit au travers de 4 chapitres :

- Le chapitre I est une étude bibliographique qui permet de décrire la problématique actuelle liée à la présence et à la surveillance des pesticides dans l'environnement, de présenter un état de l'art de la méthode d'échantillonnage passif et de faire un point sur l'état actuel des connaissances sur l'utilisation des échantillonneurs POCIS et Chemcatcher polaires.
- Le chapitre II décrit l'ensemble des expérimentations en laboratoire et les applications terrain mises en place pour évaluer les POCIS et les Chemcatcher, et présente les différents protocoles de traitement des échantillons (eaux, POCIS, Chemcatcher) et des méthodes d'analyse utilisées lors de ce travail de thèse.
- Le chapitre III est une discussion sur les résultats obtenus sur la partie validation laboratoire et in-situ des POCIS et des Chemcatcher pour le suivi quantitatif des pesticides dans les milieux aquatiques.
- Le chapitre IV aborde une discussion sur les résultats obtenus lors des études d'applicabilité des échantillonneurs passifs face à des problématiques environnementales liées à la présence des pesticides dans les masses d'eau.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I-Composés phytopharmaceutiques

I.1 : Définitions

Les pesticides sont classiquement destinés à la protection des cultures afin de lutter contre des parasites, les mauvaises herbes, les insectes et les champignons. L'organisation des nations unies pour l'alimentation et l'agriculture (FAO) et l'organisation mondiale de la santé (OMS) définissent sous le terme « Pesticide » toute substance prévenant ou contrôlant les plantes ou animaux indésirables. Communément, le terme pesticide est largement employé, mais la profession agricole parle plutôt de produit phytosanitaire ou de produit agro-pharmaceutique. Ces produits sont composés d'une ou de plusieurs substances chimiques organiques ou minérales, d'origine naturelle ou synthétique. Jusqu'au début du 20^{ème} siècle, ces produits phytosanitaires étaient essentiellement des dérivés de composés minéraux, par exemple les substances à base de sel de cuivre, de manganèse et d'arsenic. Vers les années quarante, avec le développement de la chimie de synthèse organique, sont apparues les premières molécules organiques de synthèse. Cette période marque notamment le début d'une expansion rapide des produits phytosanitaires dans le monde. L'emploi des pesticides organiques s'est constamment accru depuis les années 1990 (ORP, site web).

I.2 : Classification des pesticides

Deux classifications sont généralement utilisées pour différencier les pesticides : une classification fonction de l'agent parasite cible, et une classification dépendant de la structure chimique de la substance active (Sayen et al, 2012).

a. Classification en fonction des organismes cibles

Les pesticides sont ici regroupés en fonction de la nature des organismes visés et de leur mode d'action, dont les principaux sont les herbicides, les fongicides et les insecticides.

- **Les herbicides** sont des produits destinés à la lutte contre les plantes adventices nuisibles aux plantes à protéger. Ils agissent généralement en tant que perturbateur de croissance, inhibiteur de l'activité photosynthétique, de la production de cellulose, de lipides et d'acides aminés (Hugh et al, 2012).

- **Les fongicides** agissent contre les champignons parasites ou bactéries causant des maladies dans les cultures comme le mildiou, l'oïdium et la pourriture grise. Les fongicides peuvent agir de différentes manières, notamment en bloquant le système respiratoire, en perturbant la biosynthèse et le métabolisme glucidique chez une plante (Kutcher et al, 2011; Berbegal et al, 2011).

- **Les insecticides** sont employés pour combattre les insectes ravageurs des cultures. Ces produits peuvent avoir une action neurotoxique, inhibitrice de la de la respiration et de la croissance cellulaire (Oakeshott et al, 2005; Das et al, 1995).

A côté de ces trois grandes classes de pesticides, on peut citer **les acaricides** (action contre les acarides et les araignées rouges), les **rodenticides** (action contre les rongeurs), **les nématocides** (action contre les vers du groupe des nématodes), **les molluscicides** (action

contre les limaces et escargots) et **les corvicides** (action contre les oiseaux ravageurs) (Calvet et al, 2005).

b. Classification chimique

Les pesticides sont ici regroupés en fonction de leurs caractéristiques chimiques. Compte-tenu de la variété de propriétés physicochimiques des pesticides commercialisés, il existe un nombre assez conséquent de familles chimiques : pesticides inorganiques, organiques et organométalliques.

Les pesticides inorganiques sont peu nombreux, mais certains sont utilisés en grande quantité comme la bouillie bordelaise, par exemple, qui est constituée de sulfate de cuivre.

Les pesticides organométalliques sont des cations métalliques complexés par des ligands organiques du type dithiocarbamate.

Les pesticides organiques sont de loin les plus nombreux et les plus utilisés. Ils appartiennent à différentes classes ou familles chimiques (Barr et al, 2002). Les composés recensés au sein d'une même famille possèdent une structure chimique semblable et sont caractérisés par le même groupe d'atomes. Les principales familles de pesticides organiques sont regroupées dans le Tableau 1 comprenant les carbamates, les dithiocarbamates, les organochlorés, les organophosphorés, les pyréthrénoïdes, les triazines, les phénylurées et les sulfonylurées.

Les pesticides organochlorés et organophosphorés ont pour la plupart une action insecticide. Les carbamates sont des dérivés de l'acide carbamique, thiocarbamique et dithiocarbamique, et possèdent des propriétés à la fois herbicides et insecticides.

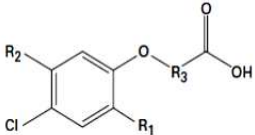
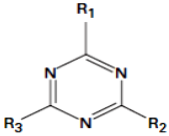
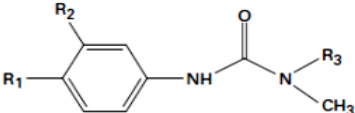
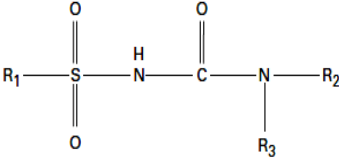
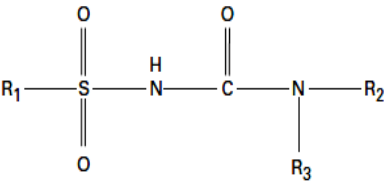
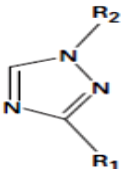
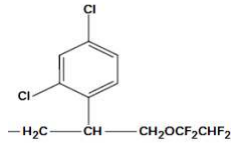
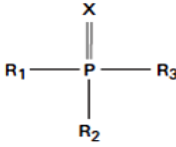
Les dithiocarbamates sont des composés dérivés de l'acide dithiocarbamique, et sont généralement utilisés en tant que fongicide. Ce sont à l'heure actuelle les fongicides organiques les plus employés (Sayen et al, 2012).

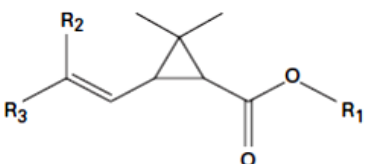
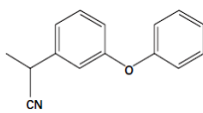
Les pyréthrénoïdes sont des insecticides qui attaquent le système nerveux en provoquant une paralysie. Les triazines sont pour la majorité des herbicides dont l'action principale a lieu par le système racinaire.

1.3 : Lien activité/chimie

Il n'existe pas de véritable lien entre la classification chimique d'un pesticide et son activité biologique. Certains composés appartenant à la famille des carbamates, par exemple, peuvent avoir une activité aussi bien herbicide, insecticide ou encore fongicide, alors que les organophosphorés sont majoritairement des insecticides et très peu sont des fongicides (Oakeshott et al, 2005). Par contre, les phénylurées et sulfonylurées ne comprennent que des herbicides. La liste non exhaustive du Tableau 1 montre la diversité des molécules phytosanitaires existantes et la grande variété de groupes fonctionnels. Comme les molécules phytosanitaires présentent des structures chimiques différentes, leur présence et leur devenir dans l'environnement seront donc dépendant de leurs propriétés physico-chimiques.

Tableau 1 : Principales familles chimiques des pesticides

Famille chimique	Exemples de pesticide	Classe
Phénoxy-carboxyliques 	MCPA $R_1 = \text{CH}_3$ $R_2 = \text{H}$ $R_3 = \text{CH}_2$	Herbicides
Triazines 	Atrazine $R_1 = \text{NHCH}(\text{CH}_3)_2$ $R_2 = \text{Cl}$ $R_3 = \text{NHCH}_2\text{CH}_3$	Herbicides
Phénylurées 	Isoproturon $R_1 = (\text{CH}_3)_2\text{CH}$ $R_2 = \text{H}$ $R_3 = \text{CH}_3$	Herbicides
Sulfonylurées 	Metsulfuron-méthyl $R_1 = \text{PhCO}_2\text{OCH}_3$ $R_2 = \text{TCH}_3\text{OCH}_3$ $R_3 = \text{H}$	Herbicides
Carbamates 	Chlorprophame $R_1 = \text{CH}(\text{CH}_3)_2$ $R_2 = \text{PhCl}$ $R_3 = \text{H}$	Herbicides
	Aldicarbe $R_1 = \text{N}=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{SCH}_3$ $R_2 = \text{CH}_3$ $R_3 = \text{H}$	Insecticides
	Propamocarbe $R_1 = \text{C}_3\text{H}_7$ $R_2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $R_3 = \text{H}$	Fongicides
Triazoles 	Tétraconazole $R_1 = \text{H}$ $R_2 =$ 	Fongicides
Organophosphorés 	Malathion $R_1 = R_2 = \text{OCH}_3$ $R_3 = \text{CH-COOC}_2\text{H}_5$ $\text{X} = \text{S}$	Insecticides
	Foséthyl $R_1 = \text{H}$ $R_2 = \text{OC}_2\text{H}_5$ $R_3 = \text{OH}$ $\text{X} = \text{O}$	Fongicides

 <p>Pyréthroïdes</p>	<p>Deltaméthrine</p> <p>$R_1 =$ </p> <p>$R_2 = R_3 = \text{Br}$</p>	<p>Insecticides</p>
--	--	----------------------------

I.4 : Consommation des pesticides

La nécessité de produire toujours plus de nourriture et une production agricole souffrant de pertes considérables dues à la résistance et à l'adaptation d'une grande variété de parasites, font que l'usage des pesticides est devenu une pratique agricole admise par les gouvernements et organismes internationaux (FAO, 1990). Il faut reconnaître que l'augmentation de la production est très prioritaire pour une majorité des régions du monde et cela ne peut pas être satisfait sans l'usage de pesticides. Le nombre de substances actives mondialement utilisées dans les traitements phytosanitaires est supérieur à 1300 (Tomlin, 2002). L'agriculture française en utilise environ 500 qui entrent dans la composition de plus de 3000 produits phytosanitaires commercialisés (ACTA, 2006). En France, les chiffres des ventes de produits phytopharmaceutiques destinés à l'agriculture sont publiés par l'union des industries pour la protection des plantes (UIPP, 2012). L'évolution des tonnages annuels montre une diminution globale de l'utilisation des pesticides depuis le début des années 2000, malgré une légère augmentation observée en 2007 et 2008, puisque l'on passe de près de 100 000 tonnes à 78 600 tonnes par an entre 2001 et 2008 (Figure 1).

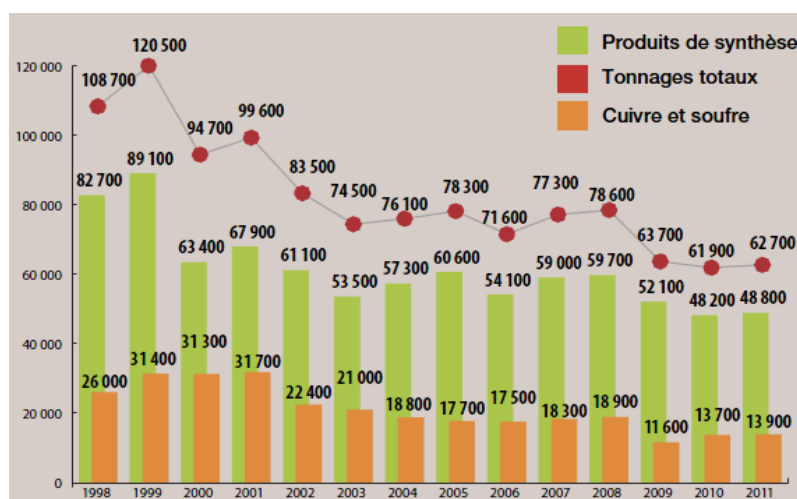


Figure 1 : Quantités de substances actives (en tonnes) vendues en France de 1998 à 2011 (IUPP, 2012).

La forte diminution des usages des produits minéraux tels que le cuivre et le soufre (- 40 %) représente, cependant, un poids non-négligeable sur la décroissance de la consommation totale des pesticides. L'interdiction de molécules appliquées à de fortes quantités, l'apparition de nouvelles molécules actives efficaces à de très faibles doses, ainsi que différentes mesures mises en place pour la réduction des doses appliquées, ont contribué à diminuer significativement les consommations ces dernières années (Ecophyto R&D, 2010). En 2011, les ventes de produits phytosanitaires à l'échelle nationale atteignent 1,892 milliards d'euros (62700 tonnes de matières actives), affichant une croissance d'environ 5 % (Figure 2).

Les données sont très globales, il s'agit des chiffres à l'échelle nationale, mais très peu d'information par matière active sont disponibles, tout au plus des données agrégées par

grandes familles (herbicides/fongicides/insecticides). En France, les herbicides représentent environ 40 % des produits vendus, les fongicides 30 %, les insecticides 15 %, et les 15 % restant comprennent les nématicides, les rodenticides et les molluscides (Ecophyto R&D, 2010).

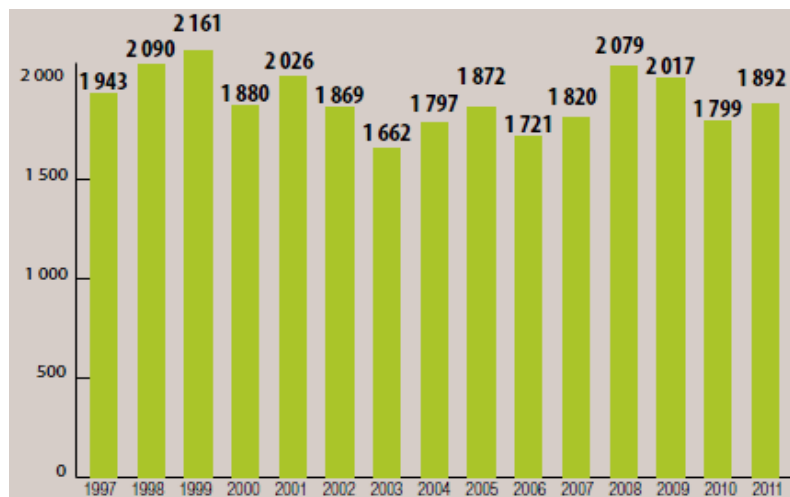


Figure 2 : Évolution du chiffre d'affaire des pesticides en France (en millions d'euros) (IUPP, 2011).

Au sein de l'union Européenne, la France est le premier pays consommateur de pesticides et le quatrième au niveau mondial après les Etats-Unis, le Japon et le Brésil (ANSES, ORP ; 2010). Classée première dans la production agricole au sein de l'Union Européenne (20% de production de denrées agricoles), la France dispose également de la plus grande surface agricole utilisée (SAU) avec près de 30 millions d'hectares (ANSES, 2010 ; ORP ; 2008). L'utilisation des pesticides se répartit en deux catégories :

Les usages agricoles : L'agriculture est la plus grande consommatrice de produits phytosanitaires avec plus de 90 % des utilisations. Leurs applications sont réparties sur différents types de culture (fruitière, maraîchère, fourragère) avec l'essentiel consacré aux grandes productions telles que la culture du blé et du maïs. La nature des pesticides utilisés dépend essentiellement du type de culture. Un nombre limité de culture (céréales, maïs, colza et vigne), couvrant moins de 40% de la SAU nationale, consomment à elles seules près de 70 % des pesticides [ORP, 2008]. Ainsi, la vigne, avec moins de 3% de la SAU, représente 15 % des usages (Figure 3).

Usages non agricoles : Les 10 % d'usages non agricoles se répartissent entre les collectivités pour l'entretien des voiries et des espaces communaux (trottoirs, cimetières...), les sites industriels, et les particuliers (jardins, golfs) (ORP, 2008).

Si les pesticides ont constitué un progrès dans la maîtrise des ressources alimentaires (augmentation des rendements agricoles) et l'amélioration de la santé publique (lutte contre les insectes vecteurs de maladies), le revers de la médaille est l'apparition de résistance observée dès les débuts des années 1950 et la présence de ces substances dans les milieux aquatiques. Dans un souci de protection de la santé et de l'environnement, la réglementation des pesticides s'est donc accrue ces dernières années aussi bien au niveau national qu'international.

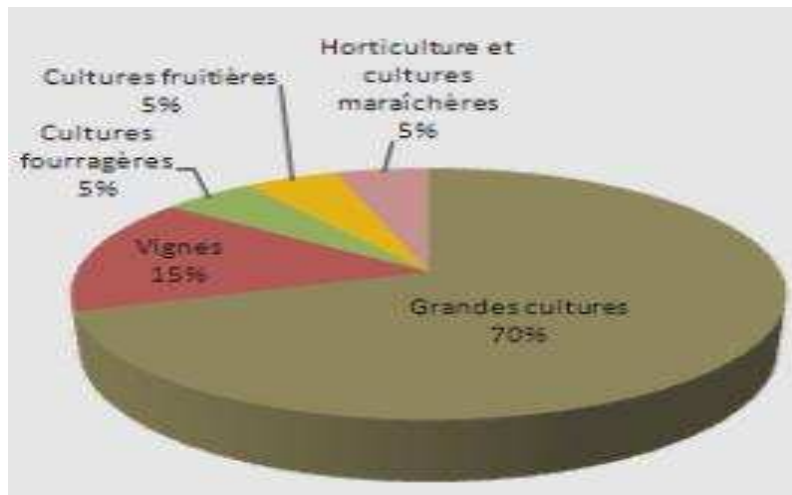


Figure 3 : Répartition française des phytosanitaires selon le type de culture (Ecophyto R&D, 2010).

La mise sur le marché et le suivi post-homologation des produits phytosanitaires (PP) et des substances actives (SA) qui les composent sont strictement encadrés et harmonisés au niveau européen par la directive 91/414/CEE mise en application en 1993. Cette directive a très récemment été abrogée par le règlement (CE) n° 1107/2009, adopté le 21 octobre 2009 et entré en vigueur le 14 juin 2011. Ce dernier vise à réduire de façon sensible les risques liés aux pesticides ainsi que leur utilisation.

Ce dispositif législatif contient :

- un règlement (CE) n° 1107/2009 relatif à la mise sur le marché et l'évaluation des produits phytopharmaceutiques,
- une directive 2009/128/CE instaurant un cadre communautaire d'action pour parvenir à une utilisation des pesticides compatible avec le développement durable et à encourager le recours à la lutte intégrée et aux alternatives non chimiques,
- et une directive 2009/127/CE concernant les machines destinées à l'application des pesticides.

L'évaluation des SA entrant dans la composition des PP est réalisée au niveau communautaire par l'autorité Européenne de sécurité alimentaire (AESA). Cette évaluation permet de caractériser les propriétés intrinsèques de chaque substance et d'identifier les dangers et les risques qu'elle présente pour l'homme (applicateurs et consommateurs) et l'environnement. En France, l'Anses (agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail), réalise cette analyse via la direction du végétal et de l'environnement. Au niveau communautaire, un organe consultatif de la commission Européenne, le comité phytosanitaire permanent de la chaîne alimentaire et de la santé animale (CPCASA) décide de l'inscription des SA à l'annexe 1 de la directive 91/414/CEE. Seules les SA inscrites à l'annexe 1 peuvent être utilisées dans des PP. L'Anses examine les dossiers de demande des PP et émet un avis sur lequel se base le ministère chargé de l'Agriculture pour accorder ou non l'AMM (autorisation de mise sur le marché). La base de données de la DG-Sanco précise le statut réglementaire des SA phytosanitaires en Europe, consultable en ligne via le lien électronique suivant : http://ec.europa.eu/food/plant/protection/evaluation/index_en.htm.

En France, les PP ayant une autorisation de mise sur le marché ainsi que les usages phytosanitaires autorisés sont disponibles sur le site internet du Ministère de l'Agriculture et de la Pêche (base de données e-phy : <http://e-phy.agriculture.gouv.fr>). En Europe, la législation liée aux produits phytosanitaires peut être plus restrictive d'un pays membre à un autre. Par exemple le diuron, désherbant de la vigne est interdit en France mais pas au niveau européen. L'atrazine, désherbant du maïs a été interdite en Allemagne en 1993, depuis 2002 en France et en 2006 en Suisse. Des délais peuvent être accordés entre l'arrêt de la distribution et de l'utilisation d'une substance et la date d'interdiction. Par exemple l'acétochlore, interdit en 2008, était encore autorisé en France pour le désherbage du maïs jusqu'à fin 2011. Compte tenu des nombreux retraits de SA dans la composition des PP, des enquêtes sur les réelles utilisations des pesticides à l'échelle nationale ont été réalisées en 2006 et 2007 auprès des agriculteurs dans le cadre des travaux du plan d'action ORP (2006-2008). Le Tableau 2 présente quelques données de substances actives utilisées en métropole.

Tableau 2 : Principales substances actives utilisées dans les cultures en France métropolitaine en 2006 (Grande cultures, viticulture, arboriculture) et 2007 (cultures légumières) (Afssa, 2009).

Substance active	Fonction principale	Tonnages
Grandes cultures		
Chlorméquat	régulateur de croissance	1000-2000
Isoproturon	herbicide	
Mancozèbe	fongicide	
Trifluraline	herbicide	
Acétochlore	herbicide	500-1000
Chlorothalonil	fongicide	
Chlortoluron	herbicide	
Glyphosate	herbicide	
Aclonifen	herbicide	
Prochloraze	fongicide	300-500
S-métolachlore	herbicide	
Alachlore	herbicide	
Métazachlore	herbicide	
Pendiméthaline	herbicide	
Viticulture		
Soufre	fongicide, acaricide	> 10 000
Fosétyl-Al	fongicide	1000-2000
Folpel	fongicide	
Mancozèbe	fongicide	
Glyphosate	herbicide	100-500
Hydroxyde de cuivre	fongicide	
Sulfate de cuivre	fongicide	
Aminotriazole	herbicide	
Oryzalin	herbicide	
Cymoxanil	fongicide	50-100
Diuron	herbicide	
Manèbe	fongicide	

Arboriculture		
Captane	fongicide	100-500
Mancozèbe	fongicide	
Thirame	fongicide	
Zirame	fongicide	30-100
Dithianon	fongicide	
Tolyfluanide	fongicide	
Chlorure de calcium	fongicide	
Thiophanate méthyl	fongicide	
Bromure de méthyle	multiple	
Cultures légumières		
Mancozèbe	fongicide	> 100
Chlorothalonil	fongicide	20-100
Vinchlorozoline	fongicide	
Sulfate de cuivre	fongicide	
Iprodione	fongicide	10-20
Pyrimicarbe	insecticide	
Méthomyl	insecticide	
Azoxystrobine	fongicide	
Métaldéhyde	molluscide	< 10
Procymidone	fongicide	
Méthiocarbe	insecticide	
Bacillus thuringiensis	insecticide	
Lambda-cyhalothrine	insecticide	
Deltaméthrine	insecticide	

Le durcissement de la réglementation des pesticides au niveau européen et français n'est pas anodin. En effet, plusieurs études ont démontré les risques que pouvaient présenter les pesticides vis-à-vis de la santé de l'homme et de son environnement.

1.5 : Effets écotoxicologiques et impacts sanitaires

Malgré les avantages liés à l'utilisation de ces substances, de nombreuses questions se posent quant au devenir de ces composés dans l'environnement et leur toxicité vis-à-vis de l'homme et de son écosystème.

a. Impact sanitaire

La contamination de l'homme par les pesticides peut se faire à travers différentes voies, notamment lors de la consommation d'eau et d'aliments, par inhalation ou par contact avec la peau (cas des agriculteurs). Le risque de nuisance des pesticides ou de leurs produits de dégradation dépend de plusieurs facteurs comme leurs propriétés toxiques à court terme (effets aigus) ou à long terme (effets chroniques), leur caractère persistant et leur aptitude à former des combinaisons toxiques avec d'autres composés chimiques (IARC, 1987). Les troubles observés dans le cas d'un effet aigu concernent surtout la peau et les muqueuses. De nombreuses études sur la toxicité chronique des pesticides pour l'homme ont démontré que ces composés peuvent causer des troubles d'ordre neurologique, perturber la croissance (Meyer et al, 2003), provoquer un dysfonctionnement des systèmes immunitaires

et de reproduction (Petrelli and Mantovani, 2002) et endocriniens (Sanchez-Pena et al, 2004). Le cancer est aussi répertorié parmi les maladies pouvant être causées par les pesticides (Keetles et al, 1997).

Depuis près de cinquante ans, les pesticides ont été mis en évidence dans tous les compartiments environnementaux. Si les pesticides présents dans l'environnement peuvent avoir des impacts sur la santé humaine, ces composés peuvent également avoir un effet non négligeable sur les écosystèmes.

b. Impact environnemental

Afin d'apprécier les mécanismes de contamination par les pesticides des écosystèmes aquatiques, il est important de bien comprendre leur mode de dispersion et la dynamique de ces composés dans les différents compartiments environnementaux.

Après leur épandage sur les cultures, les pesticides peuvent se volatiliser vers l'atmosphère, se fixer dans le sol, être entraînés par l'eau dans des couches plus profondes, ou encore se retrouver dans les eaux de ruissellement superficielles (Figure 4).

Lors de l'application des produits phytosanitaires sur les cultures, ces produits peuvent s'échapper dans l'atmosphère avant même que le produit n'atteigne le sol. Ce phénomène est observé lors des traitements par pulvérisation, et est accentué par les mouvements des masses d'air (dérive). Après épandage, les produits phytosanitaires peuvent être transportés vers l'atmosphère par volatilisation à partir du sol ou via l'érosion éolienne.

Dans l'atmosphère, les pesticides peuvent être retrouvés dans la phase gazeuse, dans la phase dissoute et adsorbés sur les particules en suspension (Wong et al, 2009 ; Yao et al, 2008). Pendant le transport de ces composés par les masses d'air, les pesticides peuvent subir des transformations sous l'effet de la lumière, d'agents oxydants et/ou des radicaux, pouvant conduire à l'élimination des pesticides, ou à la formation de sous-produits de dégradation, parfois plus toxiques que les composés de départ (Lanyi and Dinya, 2005).

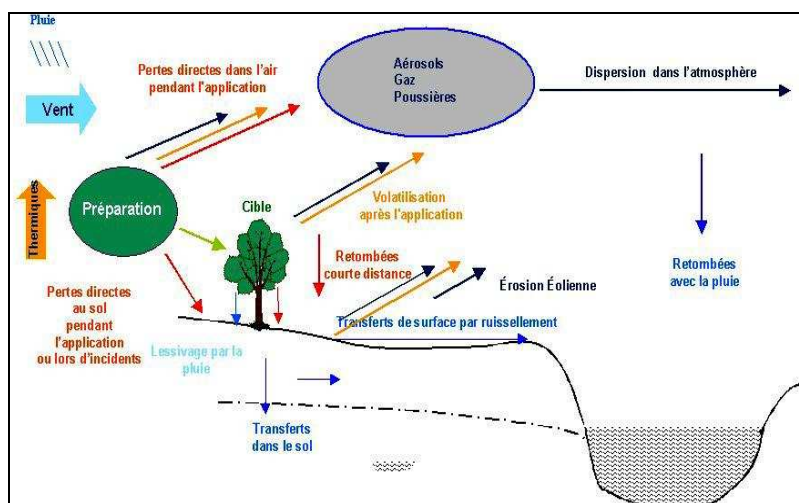


Figure 4 : Interactions et transfert des pesticides dans les différents compartiments environnementaux (INRA, 2005).

Plusieurs pesticides ont fréquemment été observés dans l'eau de pluie, la neige et les brouillards (Atkinson et al, 2003). Des études réalisées sur les eaux de pluies ont notamment montré de façon épisodique et irrégulière, la présence d'un certain nombre d'herbicides et de leurs métabolites (atrazine, simazine, alachlore, métolachlore, dinoterbe, déséthylatrazine, déisopropylatrazine). Certains ont également été retrouvés dans les phases gazeuse et

particulière comme la déséthyl terbutylazine (DET), un produit de dégradation de la terbutylazine (Saureta et al, 2000). Ces composés peuvent se déposer sur la surface terrestre (sol ou milieu aquatique) par le biais de retombées atmosphériques tels que les dépôts humides (pluie, neige) et les dépôts secs (gaz et particules). La contamination des eaux superficielles peut ainsi se faire par voie aérienne via la pluie ou la neige qui entraînent les pesticides vers une zone humide (rivière, lac, étang, mer, etc) ou sur un sol.

Le sol joue un rôle d'interface, de telle sorte que le comportement des pesticides dans les sols va conditionner leur persistance et leur dispersion vers les autres compartiments de l'environnement. Les interactions chimiques dans le sol peuvent être très complexes. En effet, le comportement d'un pesticide va dépendre d'une part des caractéristiques du sol (pH, composition en argile, en matière organique, porosité, humidité, populations biologiques, etc), et des propriétés physico-chimiques de la molécule. Cette dernière peut être transformée dans les sols par dégradations chimiques ou biologiques (activité enzymatique de la flore microbienne), ou être adsorbée par les particules solides du sol. Mais, malgré la dégradation progressive des molécules et leur rétention par le sol, une fraction reste potentiellement mobilisable par l'eau (selon les propriétés des molécules) (Bedos et al, 2002). La fraction de pesticides mobilisable est soit entraînée vers les cours d'eau par le ruissellement, soit emportée dans le sous-sol par les eaux d'infiltration.

Il est aujourd'hui reconnu que la présence des produits phytosanitaires dans le milieu aquatique relève essentiellement d'une problématique de contamination diffuse, identifiée comme étant le problème majeur de la dégradation de la qualité des eaux (IFEN 2002). Par ailleurs, les résultats d'une étude de 2005 de l'IFEN (Institut Français de l'Environnement, 2007) sur le réseau hydraulique français ont montré une dispersion importante des pesticides et une présence généralisée dans les milieux aquatiques.

La prévention des risques liés à la contamination des masses d'eau par les pesticides nécessite une surveillance de la qualité et de la pollution des eaux de surface et des eaux souterraines. Différentes réglementations sont ainsi définies, notamment la mise en place de seuils de concentration à respecter pour tout usage de l'eau.

1.6 : Réglementations des pesticides dans les masses d'eau

Les aspects réglementaires liés à la présence des pesticides dans les écosystèmes aquatiques répondent aux enjeux environnementaux et sanitaires.

a. Réglementations environnementales

L'établissement de la directive cadre sur l'eau (DCE) a permis de renforcer la politique globale de l'eau en termes de protection des ressources en eau. Elle vise à prévenir et réduire la pollution des eaux, promouvoir son utilisation durable, protéger l'environnement et améliorer l'état des écosystèmes aquatiques. En France, le ministère de l'écologie et du développement durable a en charge l'application de la DCE.

La surveillance de la qualité des eaux repose sur un certain nombre de directives européennes :

- ✓ Directive 2000/60/CE du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau.
- ✓ Directive 2006/11/CE du 15 février 2006 concernant la pollution causée par certaines substances dangereuses déversées dans le milieu aquatique.
- ✓ Directive 2006/118/CE du 12 décembre 2006 sur la protection des eaux souterraines contre la pollution et la détérioration.

- ✓ Directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 établissant des normes de qualité environnementales (NQE) dans le domaine de l'eau. Cette directive fixe les limites de concentration tolérées dans les eaux de surface pour un nombre de substances ou groupes de substances identifiés comme prioritaires en raison du risque significatif qu'elles présentent pour l'environnement aquatique.

Dans le cadre de la DCE, il a été établi une liste de substances dites prioritaires pour lesquelles des mesures doivent être prises afin de réduire leurs rejets, leurs émissions dans un délai de 20 ans. Seize pesticides figurent parmi ces substances : il s'agit d'herbicides (alachlore, atrazine, diuron, isoproturon, simazine, trifluraline), d'insecticides (chlorpyrifos, endosulfan, lindane, chlorfenvinphos, aldrine, dieldrine, endrine, isodrine, DDT) et d'un fongicide (hexachlorobenzène). Selon la directive (2008/105/CE), les NQE ont été définies principalement pour les substances prioritaires et ces valeurs sont spécifiques des substances détectées dans une eau de surface. Pour les pesticides recensés parmi les substances prioritaires, les valeurs NQE sont présentées dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Normes de qualité environnementale pour les pesticides fixées par la DCE (EC, 2008) pour les eaux de surface.

Pesticides	NQE moyenne annuelle (µg/l)		NQE valeur maximale (µg/l)	
	Eaux de surface continentales	Autres Eaux	Eaux de surface continentales	Autres Eaux
Alachlore	0,3	0,3	0,7	0,7
Atrazine	0,6	0,6	2	2
Chlorfenvinphos	0,1	0,1	0,3	0,3
Chlorpyrifos	0,03	0,03	0,1	1
Aldrine	0,01	0,005	Non applicable	Non applicable
Dieldrine				
Endrine				
Isodrine				
DDT (pp'DDT)	0,025 (0,01)	0,025 (0,01)	Non applicable	Non applicable
Diuron	0,2	0,2	1,8	1,8
Endosulfan	0,005	0,0005	0,01	0,004
g-HCH	0,02	0,02	0,04	0,02
Isoproturon	0,3	0,3	1	1
Simazine	1	1	4	4
Trifluraline	0,03	0,03	Non applicable	Non applicable

Concernant les eaux souterraines, des normes de qualité ont été fixées par la directive européenne du 12 décembre 2006 (2006/118/CE). Les normes de qualité ne sont pas spécifiques aux composés, et la majorité des substances actives doivent respecter un seuil identique. Celui-ci est fixé à 0,1 µg/l pour chaque composé, sauf pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'heptachlore-époxyde pour lesquels le seuil est de 0,03 µg/l. A cette norme par substance s'ajoute une norme pour la concentration totale en pesticide, fixée à 0,5 µg/l pour la somme des pesticides.

b. Réglementations sanitaires

En France, le ministère des affaires sociales et de la santé assure le contrôle sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine. Les limites de qualité pour les teneurs en pesticide sont fixées par la directive européenne 98/83/CE du 3 novembre 1998, retranscrite en droit français par l'arrêté du 11 janvier 2007 modifié par l'arrêté du 21 janvier 2010 relatif au programme de prélèvements et d'analyses du contrôle sanitaire pour les eaux fournies par un réseau de distribution. En application de cette directive, le code de la santé publique édicte les dispositions réglementaires appliquées aux eaux brutes utilisées pour la production d'eau potable. Pour les pesticides, des limites de qualité sont fixées dans les eaux brutes destinées à la production d'eau potable et des valeurs seuils sont aussi fixées concernant l'eau potable. La limite de potabilité est établie par l'Anses sur la base de données toxicologique de références publiées par l'UE, l'OMS et/ou le FAO.

Compte tenu de la présence dans les masses d'eau de pesticides dangereux, un suivi régulier est nécessaire afin de contrôler la qualité de l'eau et de s'assurer du respect des normes fixées.

1.7 : Etat des lieux

Au regard de la DCE, l'article 8 préconise la mise en œuvre de programmes de surveillance afin d'évaluer et de suivre l'état écologique et l'état chimique des masses d'eau recouvrant l'ensemble du territoire national. La mise en œuvre opérationnelle de cette directive en France repose sur des réseaux de surveillance répartis sur 14 districts hydrographiques, dont 9 en métropole (regroupés en 6 grands bassins), et 5 dans les départements d'outre-mer (Guadeloupe, Guyane, Martinique, Réunion, et Mayotte). Les 6 bassins métropolitains sont gérés par les agences de l'eau (Adour-Garonne, Artois-Picardie, Loire-Bretagne, Rhin-Meuse, Rhône-Méditerranée et Corse, Seine-Normandie). Dans les DOM, en l'absence d'agence de l'Eau, ce sont les offices de l'eau qui assurent la gestion de la ressource en eau, en respect des normes fixées par la DCE. En novembre 2011, on comptait 10 971 masses d'eau en France métropolitaine et 1179 dans les DOM, tous milieux aquatiques confondus. Concernant les réservoirs d'eau souterraine, 581 masses d'eau ont été dénombrées, dont 534 en métropole et 47 dans les DOM.

L'implantation géographique de plusieurs points de mesure répartis sur tout le territoire français permet de suivre plusieurs paramètres de pollution dont la concentration des phytopharmaceutiques. Ces réseaux de surveillance permettent de donner une image globale des distributions et des teneurs des pesticides ainsi que leurs métabolites dans différentes masses d'eau. Le nombre de pesticides recherchés d'un point de mesure à un autre varie selon le contexte agricole, et éventuellement selon les années.

Dans le cadre de la DCE, plusieurs réseaux sont mis en place :

- Le **réseau de contrôle de surveillance (RCS)** : Il permet d'évaluer l'état général des eaux et les tendances d'évolution au niveau d'un bassin. Ce réseau est constitué de stations de mesure dont 2057 stations qualitatives pour les eaux superficielles, 1785 stations qualitatives pour les eaux souterraines et 1685 stations de suivi quantitatif des eaux souterraines.
- Le **réseau de contrôle opérationnel (RCO)** : Il assure le suivi de toutes les masses d'eau qui ne pourront pas atteindre le bon état chimique et écologique en 2015. L'état chimique d'une eau est caractérisé par le niveau de concentration d'une liste de 41 substances prioritaires et dangereuses (Annexe 1), tandis que l'état écologique se base sur la qualité des mesures biologiques, de certains paramètres physicochimiques (pH, nitrates, sulfates, phosphates, etc.), et s'il y a lieu, de mesures des phytopharmaceutiques. Les substances

actives considérées pour la détermination de la qualité biologique prennent en compte les pesticides prioritaires, mais également d'autres pesticides peuvent rejoindre cette liste, selon le contexte local. Seuls les paramètres responsables de cette situation sont suivis au sein de ce réseau. On compte en France environ 4618 stations pour les eaux superficielles et 1446 pour les eaux souterraines.

- Le **réseau de contrôle d'enquête (RCE)** : Il concerne le suivi de pollutions accidentelles ou de dégradations d'origine mal connue, dans le but d'en déterminer l'ampleur et l'incidence.

- Les **réseaux de contrôles additionnels** : Les points de mesure portent sur des captages d'eau potable et sur des zones d'habitat et de protection de certaines espèces.

En France, à côté des réseaux définis dans le cadre de la DCE, d'autres sont toujours opérationnels comme par exemple :

Les réseaux d'usage : Mis en place dans un cadre réglementaire, ils servent à contrôler l'aptitude de l'eau pour un usage précis (baignade, eau potable, conchyliculture, etc.).

Les réseaux d'impact : Pour un contrôle local de l'impact d'une activité polluante (station d'épuration, rejets industriels, pollutions agricoles, etc.).

Ainsi selon le contexte, le nombre de composés recherchés peut varier.

a. Suivi des pesticides dans les cours d'eau

Au cours de l'année 2010, 553 pesticides différents ont été recherchés sur au moins un des 2340 points de mesure de la qualité des cours d'eau. La Figure 5 décrit la distribution spatiale des principaux points de mesure et présente le nombre de pesticides quantifiés sur l'ensemble du territoire français en 2010, ainsi que la moyenne annuelle des concentrations de pesticide quantifiées dans les principales stations de mesure. Pour l'année 2010, la présence de pesticides a été établie pour 91% points de mesure situés en métropole et pour 42% en DOM. Dans l'ensemble, 13% des points de mesure ont décelé la présence de plus de 20 pesticides différents. La majorité de ces points présente des concentrations moyennes annuelles en pesticide inférieures à 0,5 µg/l. Les dépassements de ce seuil sont observés pour les régions céréalières, de maïsiculture ou de viticulture, notamment le long du Rhône, pour le bassin parisien et en Adour-Garonne, ou pour des régions à tradition maraîchère, comme en Martinique et en Guadeloupe. Notons que 32 points présentent une moyenne annuelle supérieure à 5 µg/l majoritairement dans les zones de grandes cultures du bassin parisien. Seulement 38 % des points présentent une contamination relativement faible, avec des concentrations totales moyennes inférieures à 0,1 µg/l. En métropole, seuls 11 % des points sont exempts de pesticides. Ces points sont majoritairement situés dans les régions peu agricoles ou à agriculture peu intensive. La Figure 6 présente les 15 pesticides les plus fréquemment quantifiés dans les cours d'eau en métropole et dans les DOM pour l'année 2010. Pour des raisons de représentativité, seuls les composés recherchés sur plus de 20 % des points de suivi ont été pris en compte pour ce classement. En métropole, la majorité de ces composés sont des herbicides et des produits de dégradation.

Le glyphosate et son métabolite l'AMPA sont fréquemment décelés, pour près de la moitié des analyses concernant l'AMPA. L'atrazine, bien qu'interdite depuis 2003, est encore présente. Ce sont surtout ses métabolites qui sont les plus fréquemment quantifiés

notamment la déséthylatrazine (DEA) et le 2-hydroxy atrazine. Le diuron, malgré son interdiction, entrée en vigueur fin 2008, est toujours quantifié dans les cours d'eau. Parmi les pesticides autorisés à usage spécifique, on retrouve le chlortoluron, l'isoproturon et dans une moindre mesure le diflufenicanil, qui sont principalement associés aux grandes cultures (blé, orge). D'autres pesticides à champs d'action plus large sont retrouvés comme le propyzamide, utilisé dans les grandes cultures mais aussi en viticulture, pour le traitement des arbres fruitiers ou en cultures légumières. Parmi les pesticides à usage non-herbicide et interdits d'utilisation, on peut citer le naled (insecticide) et le captafol (fongicide).

Dans les DOM, les 15 pesticides les plus souvent quantifiés dans les cours d'eau sont principalement des fongicides et des insecticides (Figure 6). Parmi les substances les plus quantifiées, 4 sont interdites d'utilisation (chlordécone, hexachlorocyclohexane bêta, diuron, bromacil) et 3 sont des produits de dégradation de substances interdites (2,4-D, déséthylatrazine et 2-hydroxy atrazine). Le bitertanol n'a été déclaré substance interdite qu'à la fin de l'année 2011.

b. Suivi dans les eaux souterraines

Un total de 557 pesticides a été recherché au moins une fois dans le cadre du suivi de la qualité des eaux souterraines en 2010. Ce suivi a eu lieu sur 1878 points de surveillance en France métropolitaine et 71 points dans les DOM, appartenant tous aux RCS et RCO mis en place dans le cadre de la DCE (Figure 7). Le nombre de molécules recherchées reste toutefois différent selon la nappe captée (libre, captive, karstique) et la localisation des points d'eau. En 2010, pour le bassin Rhône-Méditerranée et Corse, le suivi DCE des pesticides n'a concerné que le RCO. Cependant, ce réseau de contrôle n'avait pas été mis en place en Corse pour l'année 2010 (Figure 7). Des pesticides ont été décelés sur 63 % des points de mesure en métropole et 55 % dans les DOM. Les points avec plus de 5 pesticides se situent principalement en Martinique, au nord-est du bassin parisien, dans le couloir rhodanien et au sud de Poitou-Charentes. Seulement 37 % des points de mesure semblent exempts de contamination. En métropole, le Massif Central, les Alpes et les Pyrénées sont les zones les plus préservées (milieux dominés par l'élevage extensif), tandis que dans les DOM, seul Mayotte reste encore protégée. Les résultats ont montré une contamination en pesticide relativement faible sur 38 % des points de mesure, avec des concentrations moyennes inférieures à 0,1 µg/l. Les secteurs avec des teneurs supérieures à 0,1 µg/l, sont le bassin parisien et le couloir rhodanien, où les suivis sont toutefois plus denses.

La majorité des 91 points (environ 5% des mesures), affichant des concentrations supérieures à 0,5 µg/l et 5 µg/l, est localisée dans le bassin parisien, le couloir rhodanien ou en Martinique. En 2010, sur les 557 pesticides recherchés en métropole, 33 % sont retrouvés dans les nappes phréatiques. La Figure 8 présente les 15 pesticides les plus fréquemment quantifiés dans les eaux souterraines en métropole et dans les DOM pour l'année 2010.

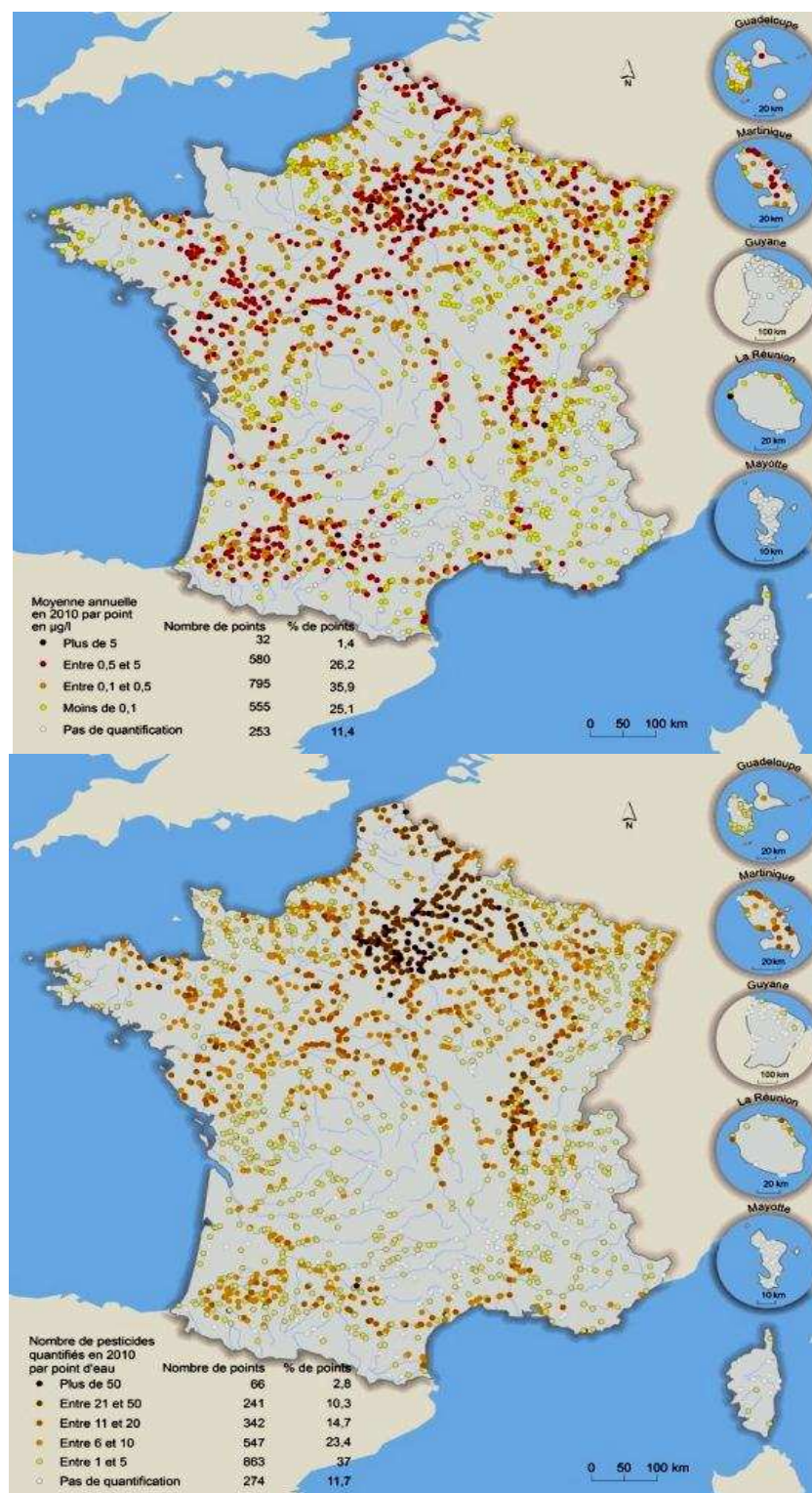


Figure 5 : Nombre de pesticides quantifiés en 2010 dans les cours d'eau en France et concentrations moyennes annuelles en µg/l pour chaque point de mesure. (Données ODE, Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS)).

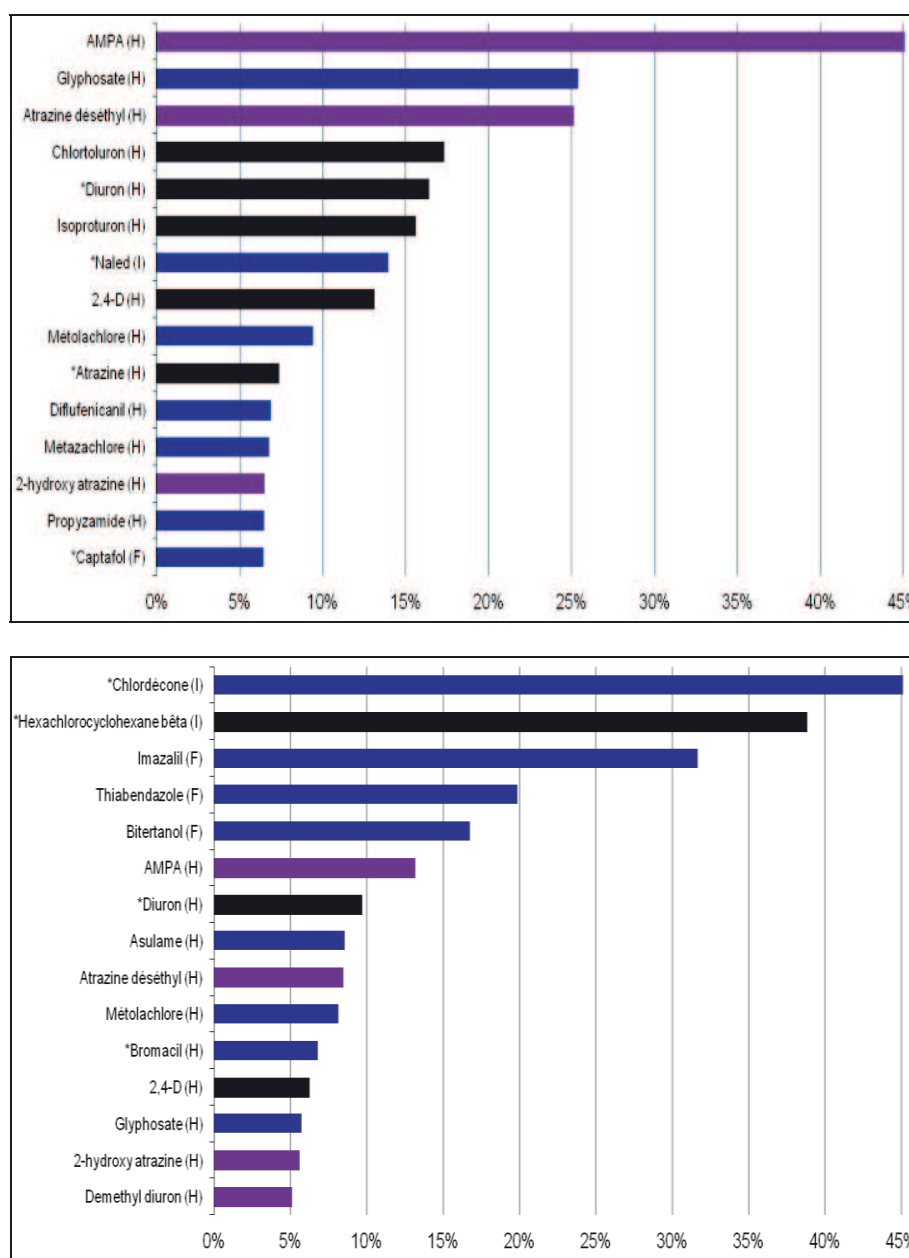


Figure 6 : Fréquence de quantification annuelle des pesticides dans les cours d'eau en métropole (en haut) et dans les DOM (en bas) pour l'année 2010. H=herbicide ; I=insecticide ; F=fongicide. *Substances interdites d'utilisation en France et dans l'UE (données ODE, Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS)).

<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/211/pesticides-plus-rencontres-cours-deau.html>

En métropole parmi ces 15 molécules, la majorité sont des herbicides et des produits de dégradation d'herbicides, alors qu'un seul fongicide (oxadixyl) a été quantifié (Figure 8). Douze composés sont, par ailleurs, des molécules et des produits de dégradation interdits avant début 2011. Les herbicides de la famille des triazines, l'atrazine et la simazine, interdites depuis 2003, sont parmi les 5 molécules les plus quantifiées dans les eaux souterraines. Les métabolites restent tout de même prépondérants, avec en premier plan, la déséthylatrazine (43%) et la déisopropyl-déséthyl-atrazine (18%). Le glyphosate et son métabolite l'AMPA, très présents dans les cours d'eau en métropole, sont peu quantifiés dans les eaux souterraines. Toutefois, leur faible fréquence de quantification peut être liée aux limites des techniques d'analyse (par exemple pour le glyphosate les limites de quantification des laboratoires restent élevées, de l'ordre du dixième de µg/L).

Concernant les DOM, sur les 210 molécules recherchées, près de 16 % ont été retrouvées dans les nappes. Il s'agit d'insecticides, d'herbicides et de fongicides avec une prédominance des insecticides et de leurs produits de dégradation (Figure 8).

Parmi les substances fréquemment quantifiées, on retrouve deux isomères de l'hexachlorocyclohexane (HCH), le HCH delta et le HCH bêta. Ce dernier est le plus quantifié avec une fréquence de quantification proche de 60 %, juste devant le chlordécone et l'un de ses métabolites, le chlordécone 5b hydro. La situation est toutefois variable selon les DOM en fonction des usages agricoles : les insecticides (HCH et chlordécone) sont uniquement détectés en Martinique et en Guadeloupe, alors que les herbicides tels que le diuron, le monuron et le métolachlore sont surtout présents à La Réunion et en Guyane. On retrouve aussi le métabolite de l'atrazine, la déséthylatrazine, avec un taux de quantification de 33%.

Dans le cadre de la surveillance des masses d'eau, où il existe un nombre élevé de pesticides et de leurs produits de dégradation, présentant des propriétés physico-chimiques extrêmement variées, il est donc nécessaire de mettre en place de méthodes analytiques suffisamment performantes afin d'obtenir des résultats fiables en termes d'identification et de quantification.

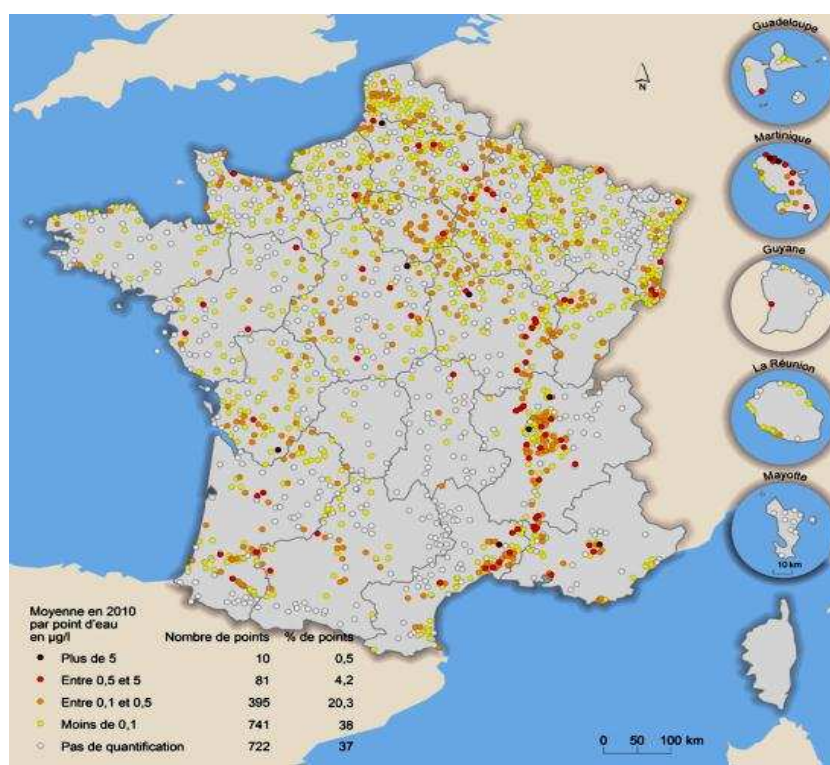
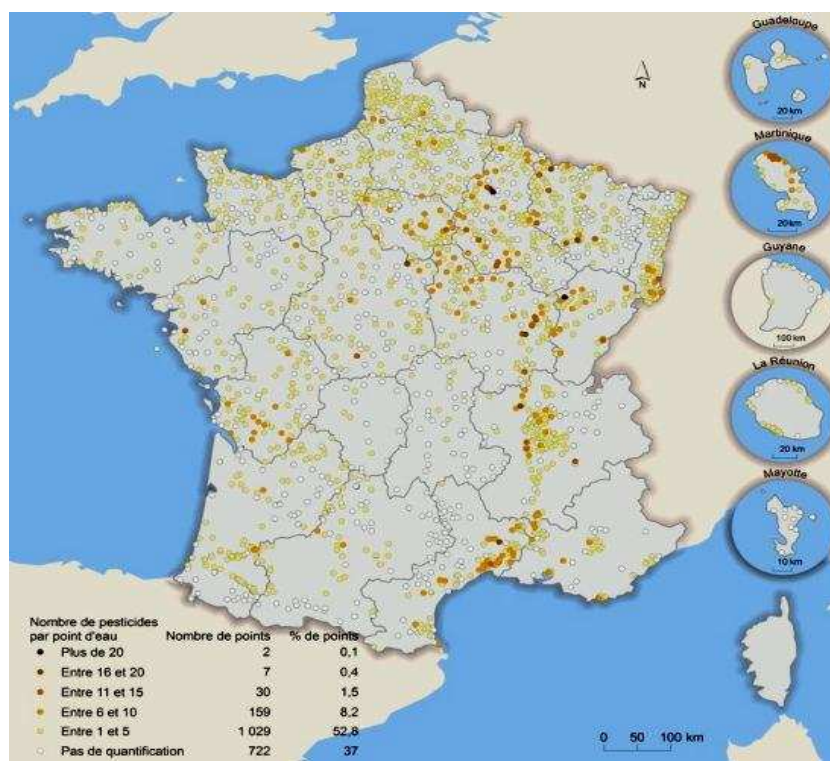


Figure 7 : Nombre de pesticides quantifiés dans les eaux souterraines en France en 2010 et concentrations moyennes annuelles en µg/l pour chaque point de mesure. (Données ODE, Service de l'Observation et des Statistiques (SOES)).

<http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/211/pesticides-plus-rencontres-cours-deau.html>

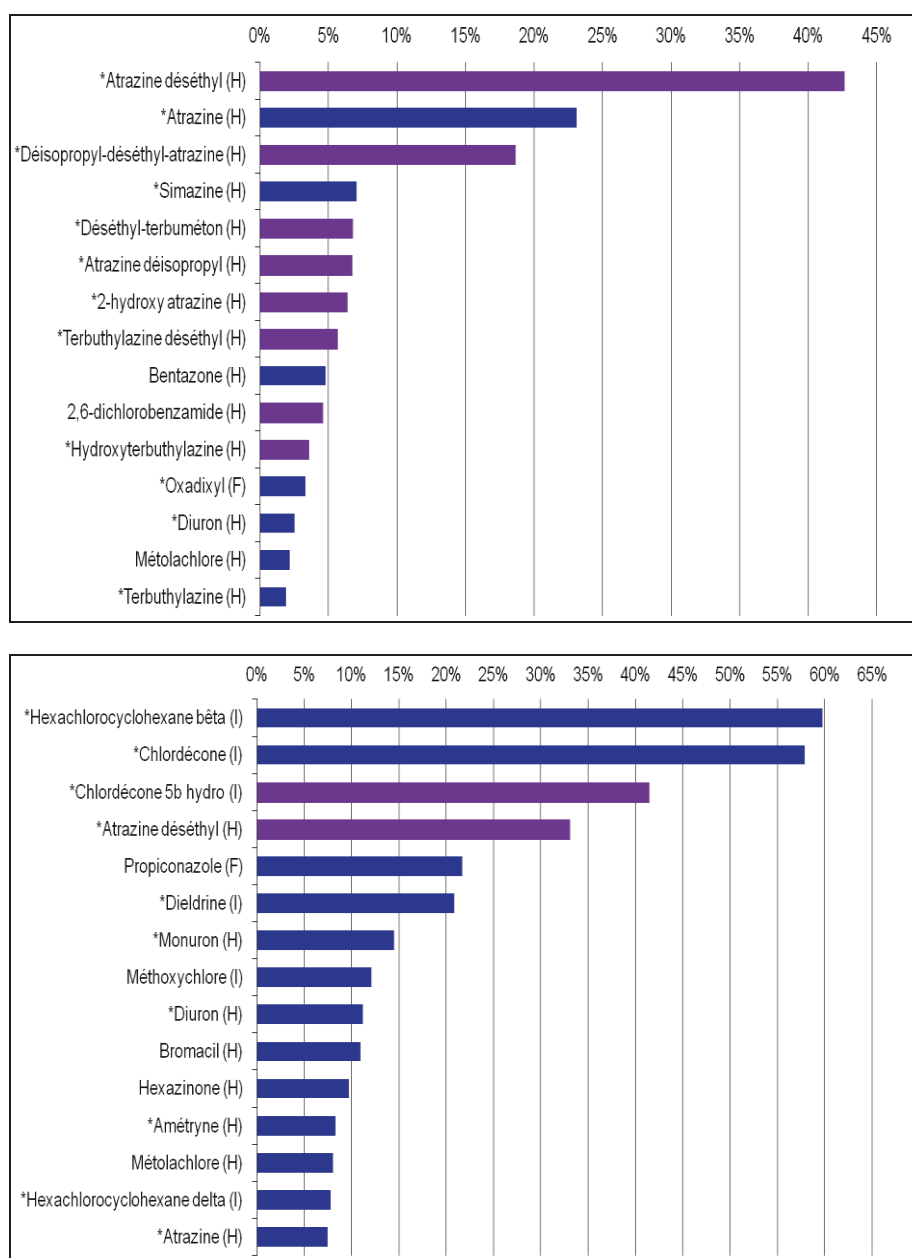


Figure 8 : Frequence de quantification annuelle des pesticides dans les eaux souterraines en métropole (en haut) et dans les DOM (en bas) pour l'année 2010. H=herbicide ; I=insecticide ; F=fongicide. *Substances interdites d'utilisation en France et dans l'UE

(Données ODE, Service de l'Observation et des Statistiques (SOeS)). <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/lessentiel/ar/246/211/pesticides-plus-rencontres-cours-deau.html>

1.8 : Techniques d'analyses : méthodes d'extraction et instrumentations

Compte tenu du nombre de familles chimiques, de la nature souvent complexe des matrices aqueuses ainsi que des faibles limites de détection exigées par les réglementations, le dosage des pesticides dans les masses d'eau reste un exercice assez complexe. Leur analyse nécessite donc l'utilisation de techniques variées faisant intervenir différentes étapes, notamment, la préparation d'échantillons et l'analyse des extraits via des techniques instrumentales basées sur la chromatographie couplée à des systèmes de détection et de quantification performants. La préparation de l'échantillon est une phase importante de la procédure analytique, car elle permet de concentrer les analytes dans l'extrait, et de minimiser la présence de composés interférents lors de l'étape d'identification. La procédure de traitement d'échantillon représente 60% du temps global d'analyse, et constitue l'une des sources impactant le plus la fiabilité et l'exactitude des résultats d'analyse. Ce traitement inclut en général une étape d'extraction, de concentration et si nécessaire de purification.

a.Méthodes d'extraction

L'extraction peut se faire via différentes techniques dont l'objectif est de concentrer les molécules dans un solvant compatible avec l'étape analytique. Les méthodes utilisées pour l'extraction des pesticides présents dans l'eau reposent principalement sur la technique d'extraction liquide-liquide (LLE) et l'extraction liquide-solide (SPE). L'extraction liquide-liquide, est restée pendant longtemps la méthode de référence pour les pesticides, notamment pour les organophosphorés et les organoazotés (EPA, 2009 ; Sankararamakrishnan et al, 2005). Cependant, cette technique présente d'une part de nombreux inconvénients (utilisation de grands volumes de solvants souvent toxiques, formation d'émulsion lors de l'agitation des phases liquides) et d'autre part cette procédure est peu compatible avec une automatisation. Cette méthode a été progressivement remplacée par les techniques d'extraction liquide-solide. Le principe de cette technique consiste à faire percoler l'échantillon d'eau sur une phase solide adsorbante (initialement conditionnée), ayant des affinités pour les molécules cibles, et à extraire les composés retenus avec un solvant approprié (Figure 9). Le volume d'éluat recueilli est ensuite préparé pour l'analyse.

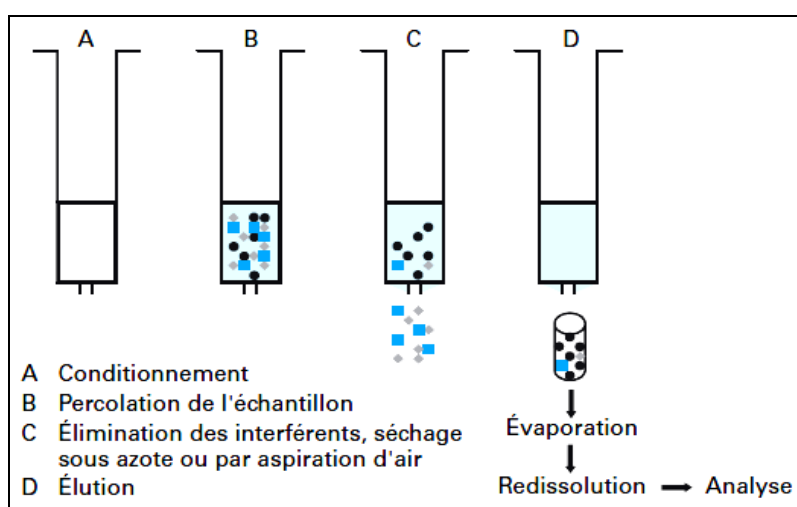


Figure 9 : Description d'une procédure d'extraction liquide-solide (SPE).

Pour l'extraction des pesticides présents dans les matrices aqueuses, de nombreuses phases solides sont proposées. Les plus utilisées sont les phases polymériques formées d'un copolymère polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB), les phases à base de silice greffée par des groupements octadécyle (C18) et les phases solides échangeuses d'ion, toutes commercialement disponibles sous formes de colonnes, de cartouches ou de disques. L'utilisation des cartouches SPE à base de silice greffée C18 pour l'extraction des pesticides est largement répandue. Celle-ci étant disponible sous différentes dénominations selon les modifications des fonctions de la phase solide. Le Tableau 4 présente des exemples de phases et leurs applications (STRATA-C18, ISOLUTE-C18, etc.). Toutefois, leurs utilisations pour les pesticides polaires à caractères neutre, acides ou basiques restent tout de même assez limitées. Actuellement, la capacité d'extraction de ces pesticides s'est fortement améliorée via l'utilisation de phase polymérique à base du copolymère polystyrène-divinylbenzène (PS-DVB). La possibilité de fonctionnalisation de ce dernier avec des groupements tels que le vinylpyrrolidone, le vinylimidazole ou l'hydroxyle, a permis d'améliorer les interactions polaires avec les pesticides, d'augmenter les rendements d'extraction des composés à caractère ionique et d'élargir ainsi le spectre des pesticides analysés. Le Tableau 4 décrit également les phases polymériques (PS-DVB) les plus utilisées actuellement pour l'extraction des pesticides.

b. Les techniques d'analyse

En fonction des propriétés physico-chimiques des pesticides recherchés, deux techniques analytiques sont généralement utilisées pour l'identification et la quantification de ces composés : la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie en phase liquide (CPL), couplées à des détecteurs universels ou spécifiques.

La CPG est une technique de séparation plus généralement appliquée pour l'analyse de molécules non thermolabiles, volatiles ou semi-volatiles, apolaires ou modérément polaires. Cette technique séparative peut être associée à différents détecteurs : détecteur à ionisation de flamme (FID), détecteur à capture d'électrons (ECD) ou détecteur thermoionique (TID) (Liska et al, 1996). L'ECD est bien adapté pour des composés électronégatifs, dont les composés halogénés comme les pesticides organochlorés (Santos et al, 2002). Les composés comprenant des atomes de phosphore et d'azote, tels que les phénylurées, les triazines ou les pesticides organophosphorés, sont quant à eux détectés à l'aide du TID (Santos et al, 2002 ; Van der Hoff et al, 1999). Plus récemment, la CPG couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM) a permis d'améliorer les performances de détection des pesticides en termes de sensibilité et de sélectivité.

Ces dernières années, le marché des produits phytosanitaires s'est orienté vers le développement de substances actives plus sélectives aux cibles à atteindre, et moins persistantes dans l'environnement. Cependant, la majorité de ces formulations comprennent des molécules polaires et facilement dégradables rendant leur analyse par CPG plus complexe. L'analyse de ces pesticides à caractère polaire a été facilitée par le développement de la chromatographie en phase liquide (CPL). Le couplage de la CPL avec des détecteurs conventionnels de type UV ou de fluorescence a permis d'analyser un grand nombre de pesticides de propriétés variées (Jeannot et al, 2000 ; Vassilakis et al, 1998). Le détecteur à barrettes de diodes (DAD) est fréquemment utilisé pour l'analyse des pesticides (Garcia De Llasera et al, 2001 ; Liu et al ; 1998), grâce à une plus grande sélectivité. La détection par fluorescence est plus performante en termes de sensibilité et de sélectivité pour l'analyse des pesticides (Vassilakis et al, 1998). Cette méthode de détection reste cependant limitée aux composés possédant des groupements fluorophores, ou aux composés ayant subi une dérivation chimique (El Mrabet, 2009). Plus récemment, le couplage de la CPL avec la spectrométrie de masse (SM) a amélioré de manière significative les performances analytiques en termes de sensibilité et de sélectivité.

Tableau 4 : Exemples de phases adsorbantes utilisées pour l'extraction des pesticides dans les eaux.

Phase adsorbante	nom commercial	pesticides extraits	Références
Silice greffée par des groupements C18	STRATA-C18	insecticides de la famille des carbamates, herbicides de la famille des triazines, etc	Pinxteren et al, 2009
	ISOLUTE-C18	insecticides organochlorés, herbicides à caractère acide (exemple: bentazone, mecoprope et MCPA)	Atrache et al, 2005
PS-DVB (non modifié)	LiChrolut EN	herbicides de la famille des phenylurées (diuron, chlortoluron, isoproturon, etc), des triazines (atrazine, simazine, terbutylazine, etc) et des insecticides organochlorés (lindane, endosulfane, aldrine, etc)	El Bakouri et al, 2008 ; Stenn et al, 1999 ; Aguilar et al, 1997.
PS-DVB (modifié avec des groupements N-vinylpyrrolidone)	STRATA X	insecticides de la famille des carbamates (carbofuran, phenmediphame, etc), de fongicides (iprodione, vinchlozoline, etc), d'herbicides (atrazine, simazine) et de produits de dégradation d'herbicide (DIA, DEA)	Sabin et al, 2009 ; D'Archivio et al, 2007
PS-DVB (modifié avec des groupements hydroxyl)	Isolut ENV+	insecticides organochlorés (héptachlore, isodrine, endosulfane, chlorpyrifos, etc), triazines (prométryne, terbutylazine, simazine, tébutryne, etc) et chloroacétanilides (alachlore et métolachlore)	Planas et al, 2006; Claver et al, 2006
DVB (modifié avec des groupements N-vinylpyrrolidone)	OASIS HLB	pesticides de classes chimiques variées (sulfonylurées, phenylurées, triazines, benzamides imidazolinones, chloroacetanilides) Eaux de surface, souterraines et usées,	Loos et al, 2010 ; Gervais et al, 2008 ; Carabia-Martinez et al, 2004
Copolymère DVB-N-vinylpyrrolidone + sites d'échanges cationiques (acide sulfonique)	MCX	herbicides basiques (déisopropyl-hydroxy-atrazine, déséthyl-hydroxy-terbutylazine, hydroxy-terbutylazine)	Papadopoulos et al, 2007 ; Liang et al, 2011
Copolymère DVB-N-vinylpyrrolidone + sites d'échanges anionique (diméthyl buthyl-amine)	MAX	herbicides acides (mecoprop, MCPA, 2,4-D)	Charlton et al, 2009

Grâce aux développements d'interfaces robustes, fiables et adaptées, telles que les sources d'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI) ou l'ionisation par électrospray (ESI), les couplages CPL/SM sont de plus en plus fréquemment adoptés pour l'analyse des pesticides de polarité variées. Utilisés en mode négatif ou positif, ces deux interfaces permettent d'analyser une large gamme de pesticides acides, neutres ou basiques, appartenant à différentes familles (Kuster et al, 2009). L'utilisation d'analyseur de masse à haute résolution et de la spectrométrie de masse en tandem MS/MS permet de gagner en sensibilité et en spécificité, de mieux identifier et quantifier les pesticides présents à l'état de trace dans des matrices aqueuses parfois complexes.

Parmi les différents analyseurs en tandem, le triple quadripôle (QqQ) est le plus fréquemment couplé à la CPL pour l'analyse de résidus de pesticide dans l'eau (Kuster et al, 2009). Celui-ci permet d'atteindre après préconcentration, des limites de détection (LD) dans l'eau de l'ordre du ng/L ou pg/L.

Les plus faibles LD, citées dans la littérature, sont de l'ordre du pg/l pour des phénylurées, triazines et organophosphorés (Asperger et al, 2002).

Les méthodes analytiques sont développées pour une famille ou un groupe de composés précis, correspondant à une analyse « multirésidus » (Stoob et al, 2005 ; Hernandez et al 2001), ou plus spécifiquement pour des composés individuels (Bobeldijk et al, 2001). Pour les analyses de routine, l'analyse multirésidus est évidemment la plus répandue. Ceci suppose un compromis au niveau de la sensibilité de la méthode, car plus le nombre de pesticides et de familles de pesticides à analyser est grand, plus difficile sera l'optimisation de la méthode analytique en terme de détection, et donc de quantification. D'autres méthodes analytiques sont basées sur l'utilisation de la trappe ionique 3D (Potter et al, 2007 ; Jeannot et al, 2005 ; Sun et al, 2003), ou encore sur l'association de deux quadripôles et d'une trappe d'ions (QqLIT) plus performant (en termes de vitesse d'analyse et de sensibilité). Cette dernière configuration a notamment été utilisée pour l'analyse de pesticides dans les eaux usées tels que l'atrazine, le méthyl-chlorpyrifos, chlorfenvinphos, le diuron, l'isoproturon et la simazine (Bueno et al, 2007).

Performant pour un screening rapide avec une grande précision de mesure et une sensibilité importante, l'analyseur à temps de vol (TOF), aussi associé avec un quadripôle (Q-TOF), a été utilisé dans différentes études pour l'identification et la quantification de pesticides et de leurs produits de dégradation (Thurman et al, 2002 ; Hogenboom et al, 1999). L'analyse des pesticides par la méthode LC-MS/MS est devenue très répandue pour le suivi de la qualité des milieux aquatiques. Le Tableau 5 présente de façon synthétique quelques études recensées dans la littérature. Il met en évidence la diversité des conditions analytiques pouvant être mises en œuvre lors de l'utilisation de la LC-MS/MS pour l'analyse de résidus de pesticides dans différentes masses d'eau. Les limites de quantification (LQ) des pesticides dans l'eau dépendent fortement, outre la performance instrumentale, du traitement de l'échantillon. En effet, hormis l'optimisation de la phase d'extraction, la présence d'interférents (coélus lors de l'extraction des pesticides) peut influencer l'efficacité d'ionisation des pesticides (effet matrice), compromettant leur identification et quantification. Par exemple, la présence d'acides humiques dans les eaux de surface peut entraîner une suppression du signal pour les pesticides polaires lors de l'analyse par LC-ESI-MS/MS (Mazzella et al, 2009 ; Hogenboom et al, 2000).

Toutefois, les tendances sont aux développements de méthodes d'analyse multirésidus rapides et à moindre coût, et ceci par simplification des différentes étapes liées à l'analyse des pesticides. Ceci rend néanmoins l'exercice plus difficile, car le nombre important de pesticides différents, présents à de très faibles concentrations dans des masses d'eau, complique l'analyse qu'elle soit qualitative, ou quantitative.

Tableau 5 : Exemples de méthodes d'analyse de pesticides par LC/MS.

Nombre de pesticides	Familles chimiques	Type d'eau et volume extrait	Méthode d'extraction	Couplage LC/MS	Référence
12	Aryloxyacides, diazines, oxyacétamides, sulphonyurées, diazines	eau de rivière et eau de consommation (1 et 2 L)	Carbopack	ESI-QqQ	Lagana et al, 2002
6	Triazinones, phenylurées, Triazines, carbamates	eau de rivière et souterraine (500 mL)	OASIS HLB	ESI-Q-TOF	Bobeldijk et al, 2001
14	Phenylurées, conazoles, carbamates, benzimidazoles, neonicotinoids	eau de surface, eau souterraine et eau de consommation (400 mL)	OASIS HLB	ESI-QqLIT , / TOF	Rodriguez et al, 2007
10	Imidazolinones, conazoles, phosphamides, acides cinnamiques, imidazolinones	eau usées, eaux de surface et souterraine (300 mL)	STRATA C18	ESI-QqQ	Baugros et al, 2008
11	Phenylurées, triazines, acetanilides, et diazines	eau de rivière (1L)	LiChrotue EN	ESI-QqQ	Steen et al, 1999
28	Triazines, phenylurées, acetanilides, sulphonylurées, Benzonitriles, phenoxyacides	eau de surface (0,5L), eau souterraine (2 L), eau de consommation (4 L)	carbone graphite noire	IS-Q	Curini et al, 2000
9	Benzothiazoles, organochlorés, phenylurées	eau de mer (500 mL)	ENVI-Carb	APCI-Q	Martinez et al, 2000
11	Triazines, phenylurées, organosphorés, chloroacetanilides	eau de surface et de consommation (50 mL)	OASIS HLB SPE en ligne	APCI-QqQ	Asperger et al, 2002

II-Surveillance de la qualité de l'eau

II.1 : Stratégies et techniques d'échantillonnage classiques

La surveillance des pesticides dans les différents milieux aquatiques nécessite, outre l'utilisation de techniques et de méthodes d'analyse efficaces, une stratégie d'échantillonnage adaptée afin d'obtenir un échantillon représentatif du milieu étudié. Parmi les principales étapes d'une démarche analytique, l'échantillonnage est primordial car il conditionne la pertinence des résultats d'analyse. La qualité de l'échantillonnage aura une incidence non-négligeable sur la fiabilité et la représentativité du résultat final. Les techniques d'échantillonnage traditionnellement utilisées lors des campagnes de surveillance de la qualité des milieux aquatiques sont basées sur un prélèvement ponctuel. Cette méthode d'échantillonnage consiste à prélever un certain volume d'eau dans une bouteille ou un flacon approprié qui est ensuite transporté en laboratoire pour analyse. A partir du prélèvement jusqu'au début de l'analyse, l'échantillon aqueux peut évoluer à cause de réactions physico-chimiques et/ou biologiques pouvant intervenir, notamment:

- Les réactions photochimiques liées à l'action de la lumière naturelle sur des polluants photosensibles susceptibles de se dégrader ou d'être transformés en composés secondaires,
- Les réactions de biodégradation ou de biotransformation résultant de l'activité biologiques des organismes présents dans la phase aqueuse,
- Les réactions chimiques d'oxydoréduction, de complexation ou de précipitation,
- Les réactions de surface telle que l'adsorption des analytes sur les parois du matériel de prélèvement.

Ainsi, des précautions doivent être prises afin de minimiser les risques liés aux changements de propriétés de l'échantillon d'eau. Afin d'assurer une meilleure qualité des résultats d'analyse, un certain nombre de normes et recommandations régit l'échantillonnage ponctuel dans les eaux de surfaces et souterraines. Ceci concerne par exemple, la logistique (matériel de prélèvement, flaconnage, transport, conservation), la stratégie d'échantillonnage (critères de définition des points de prélèvement pertinents, fréquences d'échantillonnage, etc.) ou des outils de prise de décision (interprétation des données d'échantillonnage). Ces normes sont présentées dans le Tableau 6. Les différentes stratégies d'échantillonnage développées pour les programmes de surveillance des pesticides, précisent les fréquences de prélèvement adaptées pour un suivi sur le long terme de la qualité des masses d'eau. Dans le cadre DCE, ces fréquences d'échantillonnage sont définies par des circulaires : la circulaire CE 2005/14 du 26 octobre 2005 relative à la surveillance des eaux souterraines en France, la circulaire CE 2007/24 du 31 juillet 2007 pour les eaux de surface et la circulaire CE 2007/20 du 5 mars 2007 pour les eaux littorales et de transition. Pour les pesticides inscrits dans la liste des 41 substances dangereuses et/ou prioritaires (DCE), la fréquence est fixée à 12 prélèvements par an et pour les pesticides mentionnés dans la liste des substances jugées pertinentes, elle est de 4 prélèvements par an.

Tableau 6 : Normes régissant l'échantillonnage dans le cadre du suivi de la qualité des masses d'eau (AFNOR).

NF EN ISO 5667-1 de 2007-03-01	Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 1 : lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage
NF EN ISO 5667-3 de 2004-06-01	Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 3 : lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau
ISO 5667-4:1987 de 1987-04-15	Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 4 : guide pour l'échantillonnage des eaux des lacs naturels et des lacs artificiels
ISO 5667-5:2006 de 2006-04-15	Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 5 : lignes directrices pour l'échantillonnage de l'eau potable des usines de traitement et du réseau de distribution
ISO 5667-6:2005 de 2005-07-15	Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 6 : lignes directrices pour l'échantillonnage des rivières et des cours d'eau
ISO 5667-9:1992 de 1992-10-15	Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie E9 : guide pour l'échantillonnage des eaux marines
ISO 5667-10:1992 de 1992-11-15	Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 10 : guide pour l'échantillonnage des eaux résiduaires
ISO 5667-11:1993 de 1993-03-15	Qualité de l'eau. Échantillonnage. Partie 11 : guide général pour l'échantillonnage des eaux souterraines
ISO 5667-18:2001 de 2001-04-15	Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 18 : lignes directrices pour l'échantillonnage des eaux souterraines sur des sites contaminés
ISO 5667-20:2008 de 2008-03-15	Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 20 : lignes directrices relatives à l'utilisation des données d'échantillonnage pour la prise de décision - Conformité avec les limites et systèmes de classification

Dans le cadre de la surveillance de la qualité des masses d'eau, les faibles fréquences d'échantillonnage ne permettent pas de rendre compte de la réelle dynamique des flux de pesticides dans le milieu. Ceci pose un réel problème de représentativité des échantillons prélevés pour l'analyse, car des informations pertinentes, concernant les niveaux de contaminations (pollution ponctuelle ou pic de pollution diffuse), peuvent échapper à la surveillance. Une solution pour une meilleure représentativité du niveau réel de la pollution est d'augmenter les fréquences d'échantillonnage réalisées à des intervalles de temps régulier. Néanmoins, cela implique une logistique assez coûteuse avec d'importants volumes d'eaux à traiter et un investissement en temps non-négligeable.

Afin de satisfaire aux nouvelles exigences de surveillance des milieux aquatiques et de disposer de données fiables permettant de mieux caractériser la variation spatio-temporelle des pesticides dans les différents compartiments aquatiques, il est apparu nécessaire de développer des systèmes d'échantillonnage performants, permettant d'avoir une image plus représentative de l'état chimique des masses d'eau. De ce constat est née l'idée de développer des échantillonneurs passifs conduisant à des mesures intégrées de la pollution et offrant ainsi de nouvelles alternatives pour la stratégie d'échantillonnage dans le cadre d'une surveillance des milieux aquatiques.

II.2 : Introduction à l'échantillonnage passif

Les échantillonneurs passifs sont utilisés depuis plus de 20 ans pour la surveillance des polluants dans l'environnement. Ils ont été initialement conçus et utilisés pour la surveillance de la qualité de l'air, notamment pour le suivi du dioxyde de soufre (SO_2), du dioxyde d'azote (NO_2), de l'ozone (O_3), du benzène, du toluène, du xylène et d'autres composés organiques volatiles (Namiesnik et al, 2005). Ces dernières années, les échantillonneurs passifs ont été également développés et utilisés pour le suivi de différentes catégories de polluants dans les milieux aquatiques. Cette méthode est basée sur l'utilisation de dispositifs capables de concentrer in-situ les micropolluants présents dans le milieu aquatique, permettant ainsi de mettre en évidence la présence de composés parfois indétectables par les approches classiques d'analyse. L'un des nombreux avantages et intérêts de ces systèmes est leur capacité à effectuer, sans aucun apport d'énergie, un échantillonnage intégré des polluants présents dans la masse d'eau afin de déterminer leurs concentrations moyennes en phase dissoute sur une période de temps définie (Kot-Wasik et al, 2007).

II.3 : Principe, théorie et modélisation

a. Généralités

Un échantillonneur passif est généralement formé d'une phase réceptrice constituée d'un matériau liquide ou solide ayant des affinités pour les polluants cibles, séparée du milieu aqueux par une membrane de diffusion qui régule l'accumulation des composés au sein de l'échantillonneur. L'accumulation des composés dans l'échantillonneur se fait par simple diffusion des analytes entre la phase aqueuse et l'échantillonneur.

Le transfert de masse entre ces deux milieux s'effectue selon des régimes cinétiques régis par différentes phases de transport des composés. L'accumulation des composés dans l'échantillonneur se fait tout d'abord de façon linéaire, suit ensuite une phase curviligne définie par une diminution de la vitesse d'accumulation, et enfin une zone d'équilibre, où la concentration des composés dans l'échantillonneur n'évolue plus avec temps (Figure 10). Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est fortement dépendant de la capacité d'accumulation et donc de l'affinité de la phase réceptrice pour les polluants cibles.

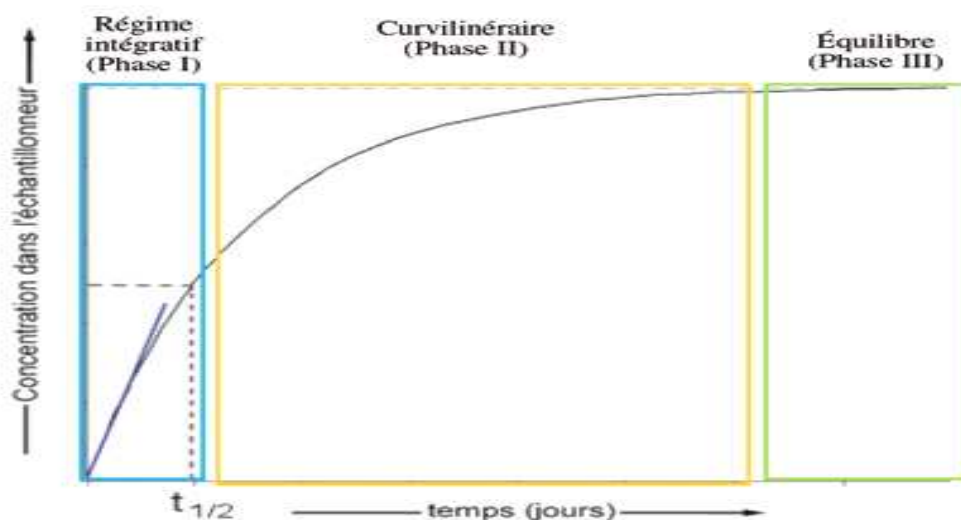


Figure 10 : Différentes phases d'accumulation correspondant au transfert de masse de composés de la phase aqueuse vers la phase réceptrice.

Différents modèles cinétiques ont été étudiés et appliqués afin de décrire le fonctionnement des échantillonneurs passifs. Le modèle physique de transfert de masse basé sur la 1^{ère} loi de Fick, permet de décrire de façon réaliste les échanges de matière au sein d'un échantillonneur passif. Cette loi énonce une proportionnalité du flux de diffusion de matière (J_i) et du gradient de concentration (ΔC_i) d'un composé dans une phase i donnée :

$$J_i = k_i (\Delta C_i) \quad (1)$$

Avec ΔC_i en ng/m^3 et k_i en m/s et J_i en $\text{ng.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Le coefficient de transfert de matière est équivalent à une vitesse de transfert de masse et est exprimé par le rapport du coefficient de diffusion d'un composé (D_i en m^2/s) dans une phase i et l'épaisseur de la phase i (δ_i en m) :

$$k_i = D_i / \delta_i \quad (2)$$

L'application de cette loi physique à l'échantillonnage passif est basée sur l'existence d'un gradient linéaire de concentration entre les différentes interfaces d'échange de l'échantillonneur, sur une prédominance des mécanismes de diffusion moléculaire durant le transfert des composés, avec un coefficient de diffusion indépendant du temps et de la concentration. Le passage d'un composé du milieu aqueux jusqu'à la phase réceptrice se fait par plusieurs étapes successives de transport au travers des différentes phases et interfaces d'échange qui composent l'échantillonneur (Figure 11).

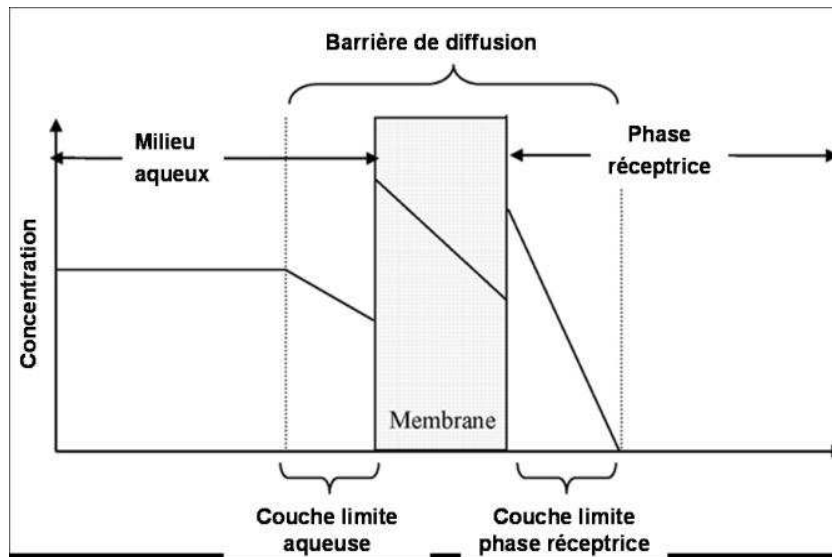


Figure 11 : Descriptions des différents milieux impliqués lors du transfert de masse des polluants vers la phase réceptrice d'un échantillonneur passif (Seethapathy et al, 2008).

On peut distinguer tout d'abord, une couche limite d'eau située sur la surface de contact et d'échange de l'échantillonneur avec la phase aqueuse. Le potentiel chimique des composés, sur cette couche d'eau au contact direct avec la membrane de diffusion, est relativement différent de celui du milieu aquatique où est déployé l'échantillonneur. La membrane de diffusion, faisant office de barrière régule ensuite leur passage vers la phase réceptrice. L'interface membrane-phase réceptrice définit une autre couche limite dite « phase réceptrice ». Par ailleurs, un biofilm peut se former sur la surface de la membrane de diffusion, constituant ainsi une barrière de résistance supplémentaire au transfert de masse vers la phase réceptrice (Figure 12).

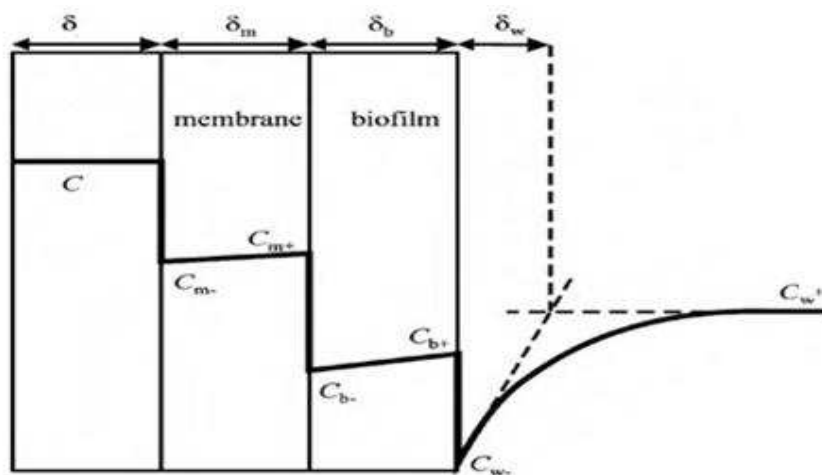


Figure 12 : Schéma présentant les concentrations aux bornes limites des différentes couches d'un échantillonneur passif.

Le modèle de flux de matière (équation 1) peut ainsi être appliqué à tous les compartiments de l'échantillonneur passif :

Flux de masse dans la couche limite aqueuse d'épaisseur δ_i : Celui-ci se calcule en tenant compte de la concentration des composés dans la phase aqueuse (C_w^+) et dans la partie inférieure de la couche limite d'eau au contact avec la membrane de diffusion (C_w^-) :

$$J_w = k_w (C_w^+ - C_w^-) \quad (3)$$

Flux de masse en présence de biofilm d'épaisseur δ_b : le transport dans le biofilm est exprimé selon la relation suivante :

$$J_b = k_b (C_b^+ - C_b^-) \quad (4)$$

Flux de masse dans la membrane de diffusion d'épaisseur δ_m : le passage dans la membrane de diffusion tient compte des concentrations C_m^+ et C_m^- , (respectivement concentration du composé dans la borne supérieure de la membrane du côté du biofilm et dans la borne inférieure de la membrane localisée du côté de la phase réceptrice), et est noté comme suit :

$$J_m = k_m (C_m^+ - C_m^-) \quad (5)$$

La concentration C en analyte dans la couche d'épaisseur δ constituant la phase réceptrice est supposée identique en tout point, et est considérée homogène (Figure 12). Le modèle physique de coefficient de transfert de matière suppose l'existence d'un équilibre de sorption au sein de toutes les interfaces de l'échantillonneur avec un flux de transfert de matière identique ($J_w = J_b = J_m$) (Flynn et al, 1972). En considérant les hypothèses ci-dessus, le flux de matière global dans l'échantillonneur passif s'écrit alors :

$$J = k_0 (C_w - C_s / K_{s/w}) \quad (6)$$

Avec C_s (ng/m³) et C_w (ng/m³), les concentrations de l'analyte respectivement dans la phase réceptrice de l'échantillonneur et dans la phase aqueuse, k_0 le coefficient global de transfert de matière (m/s) et $K_{s/w}$ (v/v) le coefficient de partage de l'analyte entre l'échantillonneur et l'eau.

Le terme k_0 , constante de proportionnalité entre un flux (J) et la différence de concentration (conductrice du flux), peut aussi être comparé comme un terme de conductivité global. Parallèlement, l'inverse de cette conductivité correspond à un terme définissant la résistance globale de transfert de matière dans l'échantillonneur, et peut s'exprimer par la relation suivante :

$$1/k_0 = [1/k_w] + [1/(k_b K_{b/w})] + [1/(k_m K_{m/w})] \quad (7)$$

k_w , k_b et k_m définissent respectivement la conductivité d'un analyte dans la couche limite aqueuse, le biofilm et la membrane de diffusion.

$K_{m/w}$ est la constante de partage de l'analyte entre la membrane de diffusion et l'eau, et $K_{b/w}$ représente la constante de partage d'un analyte entre le biofilm et l'eau.

Ces constantes de partage permettent de définir l'affinité d'un polluant avec la membrane de diffusion et la couche de biofilm susceptible de se former sur la surface de l'échantillonneur. En tenant compte de l'équation 2, la relation (7) est réécrite en introduisant l'épaisseur des différentes phases et les coefficients de diffusion respectifs dans ces phases (eau, biofilm et membrane) :

$$1/k_0 = [\delta_w / D_w] + [\delta_b / (D_b K_{b/w})] + [\delta_m / (D_m K_{m/w})] \quad (8)$$

D_w , D_m et D_b représentent respectivement les coefficients de diffusion d'un composé dans l'eau, le biofilm et la membrane de diffusion.

Cette expression démontre l'additivité des différentes résistances de transfert d'un composé vers la phase réceptrice. La résistance globale est ainsi moins importante pour de faibles épaisseurs de phase, des coefficients de diffusion importants et pour des coefficients de partages élevés. A partir de l'équation 6 on détermine le taux de variation de la concentration d'un analyte dans l'échantillonneur, qui est exprimé par l'équation suivante :

$$dC_s/dt = (A/V_s) J = [Ak_0/V_s] [C_w - (C_s/K_{s/w})] \quad (9)$$

A (m^2) et V_s (m^3) désignent respectivement la surface d'échange et le volume total de la phase réceptrice ; J le flux de matière ($ng\ m^{-2}\ s^{-1}$).

$K_{s/w}$ représente la constante de partage d'un analyte entre l'échantillonneur et la phase aqueuse. Elle définit l'affinité globale d'un composé entre l'échantillonneur et l'eau. Elle s'exprime en tenant compte des affinités respectives de l'analyte avec la phase réceptrice ($K_{r/w}$) et la membrane de diffusion ($K_{m/w}$) :

$$K_{s/w} = [(V_r K_{r/w}) + (V_m K_{m/w})] / (V_r + V_m) \quad (10)$$

V_m et V_r désignent respectivement les volumes (m^3) de la membrane de diffusion et de la phase réceptrice. Si on tient compte de la masse d'analyte retenue dans la phase réceptrice et la membrane de diffusion, alors V_s est égal à la somme de V_r et V_m . Mais plus généralement, seule la phase réceptrice est prise en compte lors de la quantification.

La loi cinétique qui régit les échanges de matière au sein d'un échantillonneur passif est décrite par l'équation ci-après :

$$C_s(t) = K_{s/w} C_w [1 - \text{Exp}(-k_e t)] + C_o \text{Exp}(-k_e t) \quad (11)$$

C_o (ng/m³) désigne la concentration initiale de l'analyte dans l'échantillonneur avant son déploiement dans l'eau et k_e la constante cinétique d'échange (exprimée en s⁻¹) si toutes les phases sont exprimées en unité de volume (m³). La constante cinétique k_e est définie comme suit :

$$k_e = R_s / [K_{s/w} V_s] \quad \text{avec } (R_s = k_0 A) \quad (12)$$

R_s désigne le taux d'échantillonnage spécifique d'un composé et correspond au produit ($k_0 A$) exprimé en m³/s.

Avant le déploiement de l'échantillonneur dans l'eau et en absence de toute contamination ($C_o = 0$), la cinétique d'accumulation décrite plus haut se réduit à l'équation 13 :

$$C_s(t) = K_{s/w} C_w [1 - \text{Exp}(-k_e t)] \quad (13)$$

Cette fonction décrit une augmentation de la concentration d'un composé dans l'échantillonneur en fonction du temps d'exposition jusqu'à l'obtention d'un plateau correspondant à un point d'équilibre où la concentration dans l'échantillonneur reste constante (Figure 10). Au cours de la phase linéaire d'accumulation et de la phase d'équilibre, un échantillonneur passif peut être utilisé comme outil quantitatif pour la détermination des concentrations de polluant dans le milieu aqueux.

Selon leurs utilisations, on distingue des échantillonneurs fonctionnant en mode « équilibre » et « non-équilibre » (intégratifs).

b. L'échantillonnage en mode « équilibre »

Dans le cas d'un échantillonnage en mode « équilibre », le temps de déploiement du dispositif dans l'eau doit être suffisamment long afin que s'établissent des conditions d'équilibre thermodynamique entre la phase aqueuse et la phase réceptrice. En connaissant la constante de partage $K_{s/w}$ d'un composé (calculé en laboratoire), on peut déterminer sa concentration dans l'eau (C_w). A partir de l'équation 13, en considérant que le temps d'exposition est suffisamment grand ($t = t_{eq}$) et donc que le produit ($k_e * t_{eq} \gg 1$), alors l'exponentielle tend vers zéro. On exprime ainsi la concentration dans l'eau (C_w) à partir de la concentration de l'analyte au point d'équilibre dans l'échantillonneur (C_s^{eq}) (selon l'équation 14) :

$$C_w = C_s^{eq} / K_{s/w} \quad (14)$$

L'utilisation d'un tel dispositif est plus adaptée à des milieux aquatiques caractérisés par de faibles dynamiques de flux de polluants et de minimales fluctuations de concentrations. La concentration dans la phase aqueuse, calculée via cette méthode, est équivalente à une concentration définie pour un temps t fixe, correspondant sensiblement à la concentration déterminée via les méthodes conventionnelles d'échantillonnage.

c. Échantillonnage en mode intégratif

Il concerne les échantillonneurs qui accumulent des polluants de façon continue sans atteindre le point d'équilibre durant la période d'échantillonnage. Ces dispositifs sont caractérisés par une grande capacité d'accumulation, permettant un enrichissement efficace des composés cibles dans l'échantillonneur. Le mode intégratif, caractérisé par une zone d'accumulation linéaire (Figure 10), permet de calculer la concentration moyenne d'un composé dans le milieu aqueux pour une période d'échantillonnage donnée. A partir de l'équation 13, l'échantillonnage intégratif est modélisé en considérant que, dans la zone linéaire, la concentration d'un analyte dans l'échantillonneur (C_s) est très inférieure à la valeur limite maximale de sa concentration au point d'équilibre thermodynamique ($C_s \ll C_s^{eq} = C_w K_{s/w}$) et que cette zone est caractérisée par une période de déploiement relativement courte par rapport au temps nécessaire pour atteindre l'équilibre ($t \ll t_{eq}$). En développement limité, le terme $[1 - \text{Exp}(-k_e t)]$ de l'équation 13 se réduit à k_e , permettant ainsi d'exprimer l'accumulation intégrative par la relation ci-dessous :

$$C_s = (C_{TWA} R_s t) / V_s \leftrightarrow M_s = C_{TWA} R_s t \quad (15)$$

M_s (ng) désigne la masse d'analyte accumulée dans l'échantillonneur sur une durée d'exposition t (jour) et C_{TWA} représente la concentration moyenne de l'analyte dans l'eau pendant la période d'échantillonnage (t).

Dans le cas d'un échantillonneur « intégratif », le calcul de la concentration moyenne d'un composé nécessite de connaître le taux d'échantillonnage R_s du composé cible. Les échantillonneurs intégratifs présentent l'avantage d'être adaptables à des milieux aquatiques sujets à des fluctuations de concentration liées à des épisodes de pollution (Figure 13). Pour des fréquences de prélèvement réduits et insuffisants, ces variations peuvent ne pas être détectées par échantillonnage ponctuel. Les échantillonneurs intégratifs vont accumuler en continu les polluants cibles présents dans le milieu, permettant d'intégrer la pollution sur la période d'échantillonnage, fournissant ainsi une image plus représentative de l'état de pollution du milieu. Grâce à leur grande capacité de concentration in-situ, les échantillonneurs intégratifs permettent de quantifier des composés présents à l'état de trace ou d'ultra-trace, parfois indétectables via les méthodes conventionnelles (Vrana et al, 2005). Une grande majorité des échantillonneurs passifs est destinée à être utilisée en mode intégratif, pour une durée d'échantillonnage comprise généralement entre 2 semaines et 3 mois (Namiesnik et al, 2005).

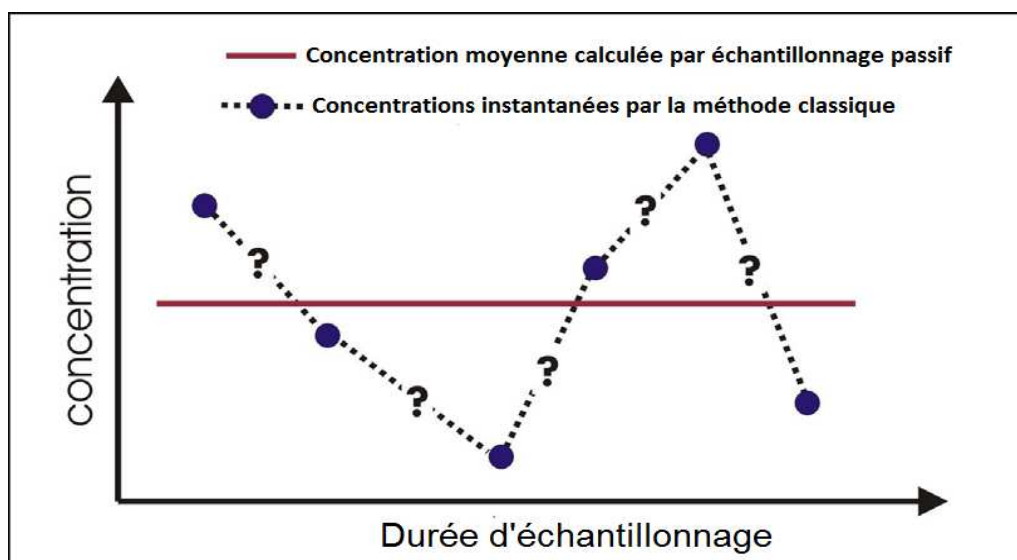


Figure 13 : Profils de concentration fournis par échantillonnage ponctuel et par échantillonnage passif (Bopp, 2004).

II.4 : Catégories d'échantillonneurs

La conception et les propriétés des échantillonneurs doivent répondre à des spécificités inhérentes aux milieux d'échantillonnage et aux propriétés physicochimiques des polluants cibles. La grande variété d'échantillonneurs passifs actuellement disponibles permet un suivi de polluants organiques extrêmement variés. Plusieurs études bibliographiques sont consacrées à la description des différents dispositifs d'échantillonnage passif disponibles dans le domaine de l'eau. Le paragraphe qui suit présente les échantillonneurs les plus utilisés pour les polluants organiques polaires et apolaires. Cependant, l'accent sera mis sur les échantillonneurs passifs conçus pour les composés organiques polaires.

a. Échantillonneurs passifs pour polluants organiques apolaires

Semi Permeable Membrane Device (SPMD)

Pour les polluants organiques apolaires, le SPMD est sans doute l'échantillonneur le plus utilisé. Celui-ci est formé d'une membrane non-poreuse en LDPE de 91,4 cm de long et de 2,5 cm de large, semblable à un ruban de faible épaisseur (50 ou 100 μm), scellé aux deux extrémités. La membrane renferme une phase réceptrice composée d'un volume de 1mL d'un lipide de haut poids moléculaire (>600 daltons), généralement un polymère de synthèse, la trioléine (Figure 14). La membrane LDPE est non poreuse, mais est composée de petites cavités d'un diamètre d'environ 1 nm (Vrana et al, 2005). La sélectivité du SPMD est basée sur la taille des molécules et leur affinité avec le matériau constituant la membrane. Ainsi les macromolécules, les composés polaires et ioniques ne sont pas échantillonnés par le SPMD. En général, les composés apolaires ou faiblement polaires ($\text{Log } K_{ow} > 3$) présentent une grande affinité pour la trioléine (Petty et al, 2000). L'inconvénient majeur du SPMD est l'extraction des composés piégés dans la trioléine, nécessitant des volumes importants de solvant organique. Les caractéristiques hydrophobes de la membrane et de la phase réceptrice confèrent à ce dispositif une spécificité vis-à-vis de composés organiques hydrophobes tels que certains composés organochlorés comme l'hexachlorocyclohexane (pesticides), les dioxines, les polychlorobiphényles (PCB) ou

encore les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Ils sont utilisés pour échantillonner des polluants dans différents compartiments de l'environnement tels que l'air, les sédiments, les ressources en eau (eau de surface et souterraine), mais aussi les eaux usées.

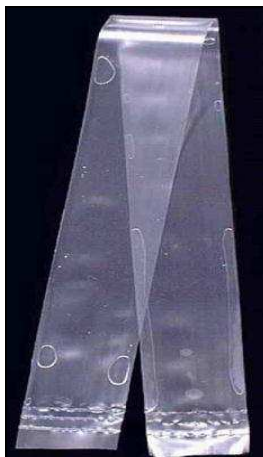


Figure 14 :SPMD formé d'une membrane de perméation en LDPE remplie d'un polymère lipidique de synthèse, la trioléine (Huckins et al, 2007).

Ceramic dosimeter

Il est formé d'un tube poreux en céramique de 5 cm de long et de 1,5 mm d'épaisseur, renfermant une couche d'adsorbant sec et solide sous forme de billes (Figure 15). L'ensemble du tube est scellé aux extrémités à l'aide d'une capsule en téflon de 1 cm de diamètre. Le diamètre des pores du tube en céramique est de 5 nm. Ce dernier agit en tant que barrière de diffusion aux composés présents en phase aqueuse. La surface d'échange du tube est d'environ 8,5 cm². Ce dispositif est conçu pour un échantillonnage intégratif. La durée d'accumulation linéaire dépend du gradient de concentration du composé et de son coefficient de transfert de masse dans la membrane. Le type d'adsorbant est sélectionné en fonction des composés d'intérêt. Ce dispositif est utilisé notamment pour la surveillance des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), comme le naphtalène, des composés organiques volatiles (COV) du type BTEX (benzène, toluène, éthylbenzène et xylène), présents dans les rivières, les lacs, les effluents et dans les eaux souterraines (Bopp et al, 2005).



Figure 15 : Dosimètre céramique avec et sans capsule (Nyoni et al, 2010).

Polyethylene diffusion bag (PDB)

Il est constitué d'une membrane semi-perméable en polyéthylène à basse densité (LDPE), se présentant généralement sous forme d'un tube de 50 cm de long, formant une poche pouvant contenir de l'eau déionisée d'un volume généralement compris entre 50 et 70 ml (Figure 16). La membrane présente une épaisseur de 4 mm et l'échantillonneur est scellé aux extrémités. La faible porosité de la membrane empêche toute entrée de matière solide dans l'échantillonneur, évitant ainsi tout risque d'interférence pouvant provenir des matières en suspension. Ces dispositifs sont surtout utilisés en mode « équilibre », dans le cadre d'une surveillance à long terme de composés organiques volatils (type COV chlorés et BTEX) dans les eaux souterraines.

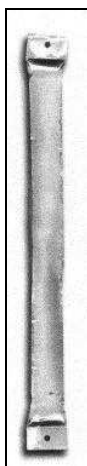


Figure 16 : Figure représentant un échantillonneur PDB (Nyoni, 2010).

Membrane enclosed sorptive coating (MESCO)

La forme de cet échantillonneur est assez similaire à celle du PDB (Figure 17). Le MESCO est constitué d'une membrane de dialyse en cellulose ou d'une membrane LDPE, renfermant un tube en silicone ou un barreau magnétique, recouvert d'un film d'adsorbant en polydiméthylsiloxane (PDMS), commercialement connu sous le nom de barreau Twister™. L'une ou l'autre des phases solides est au contact d'un fluide liquide,

généralement de l'eau distillée, contenu à l'intérieur de la membrane. Dans un milieu aqueux donné, le composé diffuse à travers la membrane de l'échantillonneur grâce à une différence de potentiel chimique entre l'eau distillée et l'eau naturelle, le composé sera ensuite adsorbé par la fibre imprégnée. Le MESCO fonctionne selon le principe de la SPME, avec l'avantage de n'utiliser aucun solvant pour l'extraction des composés retenus sur la fibre (désorption direct par GC). Le MESCO est plus adapté aux composés organiques hydrophobes. Il a notamment été utilisé dans les eaux de surface pour échantillonner des composés organiques persistants tels que les polychlorobiphényles (PCB), les HAP et certains pesticides organochlorés comme le lindane (Paschke et al, 2007).



Figure 17 : Echantillonneur MESCO formé d'une membrane en LDPE, séparée par soudure en 4 segments distincts, contenant des tubes en silicone et des barreaux imprégnés d'une couche de PDMS (barreau Twister™) (Nyoni, 2010).

b. Échantillonneurs passifs pour des polluants organiques polaires

Polar Chemical Integrative Sampler (POCIS)

Le dispositif POCIS est un échantillonneur spécialement conçu pour l'analyse de polluants organiques polaires présents dans les masses d'eau. Il est fabriqué aux États-Unis par le laboratoire EST (Environmental Sampling Technology), breveté par l'USGS (United States Geological Survey), et est commercialisé sous le nom d'AquaSense-P. En Europe, les POCIS sont fournis par la société Exposmeter (Suède), qui est dépositaire du brevet de l'USGS.

Le POCIS est constitué d'une phase réceptrice formée d'un matériau solide adsorbant contenu entre deux membranes microporeuses en polyéthersulfone (PES). Afin d'éviter toute perte d'adsorbant, l'ensemble est scellé par deux anneaux de compression en acier inoxydable, fixés rigidement entre eux à l'aide de plusieurs vis (Figure 18). La membrane en PES présente une épaisseur moyenne de 130 μm avec un diamètre des pores de 100 nm (Alvarez et al, 2004). Cette porosité empêche le passage de micro-organismes, de particules solides et de macromolécules de taille supérieure au seuil de coupure de la membrane. La structure physico-chimique de la membrane PES confère à celle-ci des propriétés hydrophiles, avec un volume d'hydratation des pores estimé à 76,5%. Ainsi, ce matériau est perméable à l'eau et aux polluants polaires. Le POCIS possédant deux surfaces de contact avec l'eau, sa surface totale d'échange est de 41 cm^2 (diamètre interne 5,1 cm). La masse

de la phase adsorbante est généralement comprise entre 220 et 240 mg. La surface spécifique d'un POCIS de dimension standard est d'environ 180 cm²/g.

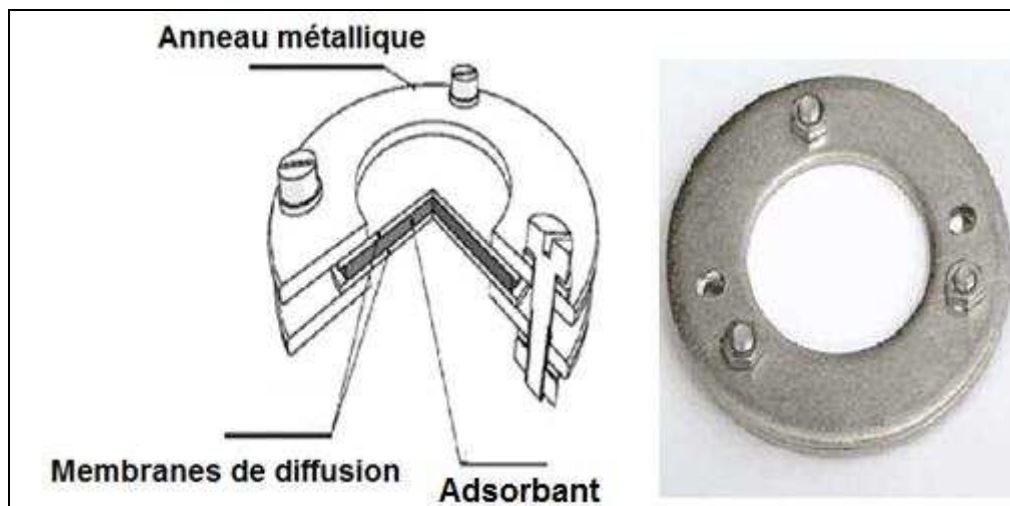


Figure 18 : Configuration d'un échantillonneur POCIS (à gauche) et photo d'un POCIS (Alvarez et al, 2004).

Selon les composés cibles, il existe deux configurations de POCIS :

- La configuration dite « pharmaceutique » comprend une phase réceptrice Oasis HLB, formée d'un copolymère macroporeux constitué de deux monomères : le divinylbenzène (DVB) et le N-vinylpyrrolidone. Cette structure confère à la phase HLB des propriétés d'interaction à la fois hydrophiles et lipophiles. Ce matériau est identique à la phase HLB utilisée dans les cartouches SPE pour l'extraction de composés organiques de différente polarité. La configuration « pharmaceutique » permet d'échantillonner de façon efficace différents familles de composés pharmaceutiques. Mais ceci n'exclut pas leur utilisation pour d'autres catégories de polluants (Seethapathy et al, 2008).

- La configuration dite « pesticides » : Celle-ci est constituée d'une phase réceptrice formée d'un mélange combiné de trois phases SPE différentes, l'Isolute ENV+ (PS-DVB modifié par hydroxylation), l'Ambersorb 1500 (matériau poreux à base de carbone) et des bio-billes SX3 (PS-DVB non modifié). Ce mélange triphasique possède une grande capacité de piégeage par rapport à d'autres matériaux adsorbants. Il est capable de retenir une large gamme de molécules hydrophiles telles que les pesticides, les hormones synthétiques et naturelles (Alvarez et al, 2007 ; 1999).

Hormis ces deux configurations standard, il n'est pas exclu de trouver dans la littérature des POCIS utilisant d'autres phases telles que les OASIS-MCX et OASIS-MAX, qui sont des résines échangeuses d'anions et de cations (Li et al, 2010).

Procédure de traitement des POCIS

Les POCIS sont généralement déployés dans l'eau à l'aide d'une cage métallique permettant d'exposer simultanément 3 échantillonneurs (Figure 19).



Figure 19 : Cage de déploiement conçue pour l'exposition des POCIS (Cefas).

La période d'exposition des POCIS dure généralement 15 à 21 jours. Après retrait des échantillonneurs, les POCIS sont rincés à l'eau déionisée et les composés sont extraits au laboratoire par différentes méthodes, telles que la SPE, la PSE (Pressurized Solvent Extraction) ou les ultrasons. Toutefois, la méthode SPE est la plus répandue. La phase adsorbante du POCIS est alors transférée dans une colonne SPE, généralement une cartouche en polypropylène équipée d'un fritté en polyéthylène, et l'extraction est réalisée à l'aide d'un solvant ou d'un mélange de solvants organiques appropriés. L'acétonitrile, le méthanol, l'acétate d'éthyle sont les solvants organiques les plus utilisés pour l'extraction des POCIS version pharmaceutique (OASIS HLB) (Charlestra et al, 2012 ; Lissalde et al, 2011 ; Bueno et al, 2009).

Pour la version générique, des mélanges de plusieurs solvants, tel que le mélange dichlorométhane-toluène-méthanol (Jarosova et al, 2012; Rujiralai et al, 2011 ; Cernoch et al, 2011), sont employés pour l'extraction.

L'éluat est traité de façon appropriée (préconcentration, purifications, etc) et les extraits sont ensuite analysés par chromatographie liquide ou gazeuse, couplée le plus souvent à la spectrométrie de masse.

Au cours des dix dernières années, les POCIS ont été impliqués dans différentes études environnementales portant sur des analyses qualitatives, comme le screening de micropolluants, et quantitatives, tel que le suivi de la concentration moyenne des polluants dans les masses d'eaux (Alvarez et al. 2007 ; Zhang et al. 2008).

Applications environnementales

Le POCIS est avant tout un dispositif conçu pour effectuer un échantillonnage intégratif de polluants organiques polaires. Sa grande capacité à concentrer in-situ les polluants fait de lui un outil de screening performant. Les POCIS ont été utilisés pour des études qualitatives comme le screening des micropolluants présents dans un milieu aquatique, la géolocalisation des sources de polluants, des études de profils de concentration dans les eaux de surface ou dans des études comparatives de sensibilité avec des méthodes classiques d'échantillonnage (Tableau 7). Les POCIS sont appliqués pour la recherche d'une grande variété de substances entrant dans la composition des détergents, des médicaments

(antibiotiques, anti-inflammatoires, anti-dépresseurs, des hormones synthétiques, etc), des agents plastifiants, des conservateurs, des colorants, des produits cosmétiques ou des produits phytosanitaires. Les POCIS sont également utilisés dans une approche couplée avec des tests biologiques pour évaluer la toxicité de certaines substances. Dans ce cas, le POCIS est exposé dans un milieu contaminé, par exemple dans une STEP ou à ses environs, pendant une durée déterminée. Le POCIS est extrait à l'aide de solvant appropriée pour le biotest (par exemple l'éthanol). L'extrait est ensuite mis au contact d'un récepteur oestrogénique, qui va réagir de manière spécifique en présence de substances dotées d'une activité endocrinienne (Pesce et al, 2011). Les applications quantitatives des POCIS concernent principalement la détermination des concentrations moyennes des polluants dans l'eau pendant la période d'échantillonnage. De telles applications ne sont possibles que dans la mesure où le taux d'échantillonnage (R_s) des composés cibles est connu. Un grand nombre d'applications a été réalisé dans des rivières, des lacs, des effluents, en amont et en aval de stations d'épuration (STEP) et des rivières proches de rejets de STEP. Les applications des POCIS dans les eaux souterraines sont, par contre, extrêmement limitées en raison de leur géométrie pas toujours compatible avec les procédures d'échantillonnage des eaux souterraines, nécessitant une adaptation préalable.

Tableau 7 : Applications environnementales des POCIS et classes de composés échantillonnés dans les différents compartiments aquatiques.

Applications	Familles de molécules	Milieu d'étude	Références
<u>Analyses qualitative</u> -Screening des micropolluants -Evaluation des sources de polluants -Détermination de gradients de concentrations -Comparaison des quantités de polluants accumulées dans les POCIS et la bioaccumulation chez les poissons	agents stimulant, hormones synthétiques et naturelles	rivières, amont et aval de STEP	Kolok et al, 2007; Sellin et al, 2009; Di Carro et al, 2010
	agents anti-UV	amont et aval de STEP	Zenker et al, 2008; Fent et al, 2010
	pesticides, composés organiques perfluorés	entrée d'une STEP	Grabic et al, 2010
	produits anti-corrosions, détergents, herbicides, agents plastifiants	lacs, rivières, amont et aval de STEP	Rosen et al, 2010; Writer et al, 2010
	antidépresseur, anti-inflammatoires, antibiotiques, anticoagulants, désinfectants, antioxydants, retardateurs d'incendie, herbicides, fongicides, insecticides	aval de STEP, estuaires, rivières	Alvarez et al, 2005; Bidwell et al, 2010; Dougherty et al, 2010
<u>Analyses quantitative</u> -Détermination des concentrations moyennes des polluants via l'échantillonnage	herbicides, Insecticides, Fongicides,	rivières, lacs, effluents, amont et aval de STEP	Alvarez et al, 2004; Mazzella et al, 2010; Sharpe et al, 2007; Pesca et al, 2010
	détergents, Hormones synthétiques et	estuaires, eau de mer,	Rujiralai et al, 2011; Jacquet et

passif (C_{TWA}) - Etudes de comparaison des C_{TWA} avec les méthodes d'échantillonnage ponctuelles	naturelles		al, 2010; Magi et al, 2010; Matthiessen et al, 2006
	antidépresseurs, anti-inflammatoires, antibiotiques, anticoagulants, analgésiques, anticonvulsifs, agents bactéricides		Alvarez et al, 2004; Jones-Lepp et al, 2004; Macleod et al, 2010;
<u>Bioessais</u> Couplage des extraits de polluants issus des POCIS avec des tests de toxicité et comparaisons des tests avec des méthodes de références	hormones, détergents, agents plastifiants	effluents, rivières, lacs, aval des STEP	Vermeirssen et al, 2005; Magi et al, 2010; Balaam et al, 2010; Burki et al, 2006

Chemcatcher

Le Chemcatcher est un dispositif qui a été mis au point par l'université de Portsmouth (Angleterre) et l'université de technologie de Chalmers (Suède). Il est généralement constitué d'une membrane protectrice de 47 mm de diamètre placée au-dessus d'une phase réceptrice (disque de 47 mm de diamètre), l'ensemble est maintenu dans un boîtier constitué par un matériau inerte en téflon (Figure 20).

Il existe deux modèles de Chemcatcher :

Le modèle de première génération est entièrement constitué de téflon. La phase réceptrice et la membrane reposent sur un plateau de 50 mm de diamètre, au-dessus duquel est vissé un anneau permettant de les immobiliser. Un anneau supplémentaire, constituant l'avant corps de l'échantillonneur, est vissé au-dessus du système lors de l'exposition de l'échantillonneur dans l'eau. La distance entre le plateau support et l'avant corps du Chemcatcher est de 20 mm. Pour éviter toute contamination lors du transport, le Chemcatcher est équipé d'un couvercle permettant de protéger la phase réceptrice et la membrane de diffusion. La surface d'échange du Chemcatcher est de 17,5 cm².

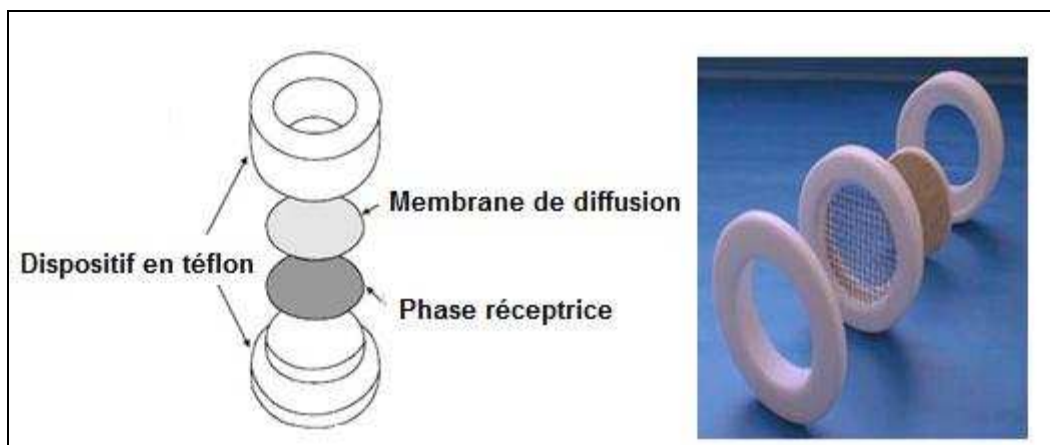


Figure 20 : Modèle des Chemcatcher® (1ère génération), (Université Portsmouth)

La deuxième génération des Chemcatcher est conçue en matériau plastique à base de polycarbonate (Figure 21). L'échantillonneur est constitué de trois modules disposés les uns sur les autres, liés par un système de clip. La distance entre le corps supérieur et la face du support est réduite à 7 mm. La surface d'échange est identique au modèle de première génération. Le système est plus plat que le précédent, plus facile à manipuler, et est conçu pour une seule utilisation (système jetable et recyclable).

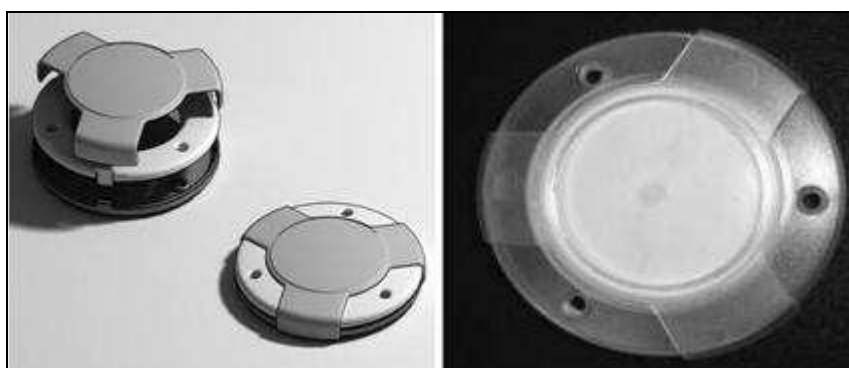


Figure 21 : Modèle des Chemcatcher (2ème génération) (Université Portsmouth).

L'un des grands avantages du Chemcatcher est d'échantillonner, grâce à différentes combinaisons phases réceptrices/membranes de diffusion, plusieurs classes de composés organiques et inorganiques. Les phases réceptrices utilisées dans les Chemcatcher sont des phases SPE sous formes de disques poreux (Empore™ disque). Les disques SPE ont une épaisseur moyenne de 0,5 mm et sont composés d'un support de polytetrafluoroethylene (PTFE), sur lequel est déposée la phase de rétention. Les disques SPE les plus utilisés sont formés soit de silice greffée avec des groupements alkyles, soit de polystyrène-divinylbenzene (PS-DVB). Parmi les phases à base de silice, l'Empore disque C18, formé de groupements octadécyls greffés sur de la silice, est le plus utilisé. Pour les phases polymères, les Empore™ disques SDB-XC (PS-DVB non modifié), les SDB-RPS (PS-DVB modifié avec des groupements sulphones) et l'Empore disque Chelatant (PS-DVB modifié avec des groupements d'acide iminodiacétique) sont les plus répandus pour les Chemcatcher. Selon les propriétés physicochimiques des composés échantillonnés, trois versions de Chemcatcher sont citées dans la littérature : la version inorganique pour

échantillonner les ions métalliques, les versions apolaire et polaire conçues pour les composés organiques.

La version inorganique est composée d'un Empore disque Chelatant souvent associé à une membrane de diffusion en acétate de cellulose (Blom et al, 2002 ; Persson et al, 2001). Ce type de Chemcatcher a été déployé dans les eaux de rivières en tant qu'outil quantitatif pour la détermination de la C_{TWA} (time weighted average concentration = concentration moyenne intégrée dans le temps) de plusieurs espèces métalliques tels que les ions cadmium, cuivre, Nickel, plomb (Allan et al, 2007) ou encore le mercure (Aguilar-Martinez et al, 2009).

La version apolaire permet d'échantillonner des composés organiques ayant un $\text{LogK}_{ow} > 4$. Cette version a été développée lors d'une étude réalisée en laboratoire par Kingston (2000), où le Chemcatcher est équipé d'un Empore disque C18 et différentes membranes de diffusion (PTFE, PE, PVC, polysulphone, polyéthylène, polycarbonate, microfibres de verre, etc) pour échantillonner des composés tels que le phénanthrène ($\text{LogK}_{ow} = 4,5$), les PCB 52 et 153 ($\text{LogK}_{ow} : 6,1-6,9$) ou la dieldrine ($\text{LogK}_{ow} : 4,3-5,4$). La membrane en polyéthylène associée à une phase C18 présente plus d'affinité pour ces composés et améliore l'accumulation du Chemcatcher. Dans la littérature plus récente, d'autres membranes de diffusion associées à la phase C18 sont citées pour des composés apolaires. Cependant, la version C18-LDPE est la plus répandue. Celle-ci a été utilisée dans de nombreuses études portant sur des composés persistants tels que les HAP, les PCB, et certains insecticides organochlorés comme la dieldrine et le lindane (Greenwood et al, 2009 ; Cal et al, 2008). La phase C18 a été également associée à une membrane en acétate de cellulose pour échantillonner des composés organométalliques tels que les organoétains (monobuthylétain, dibuthylétain, triphenylétain, triphenylétain) dans des zones portuaires (Aguilar-Martinez et al, 2008).

La version polaire actuelle des Chemcatcher associe différents Empore disques avec une membrane poreuse hydrophile en polyéthersulphone (PES). Les propriétés chimiques de cette membrane PES sont les mêmes que celles utilisées dans les POCIS. Une première version de Chemcatcher polaire a été conçue en 2000 après une étude de la sélectivité de différentes membranes de diffusion pour des herbicides polaires tels que l'atrazine et le diuron, avec une phase réceptrice constituée de l'Empore disque C18 (Kingston et al, 2000). Les résultats montrent que la membrane en polysulphone (PS) a plus d'affinité pour retenir cette classe de composés polaires. Par ailleurs, des tests d'affinité réalisés sur des composés pharmaceutiques et phytopharmaceutiques polaires ont démontré qu'une membrane poreuse en polyéthersulphone (PES) est beaucoup plus performante vis-à-vis de ces molécules (Alvarez et al, 2004 ; Zhang et al, 2008). Plus récemment, des phases SPE polymériques (SDB-XC et SDB-RPS) ont été associées aux Chemcatcher afin d'étudier leur capacité à échantillonner des polluants organiques polaires (Vermeirssen et al, 2009).

Procédure de traitement des Chemcatcher polaires

Les Chemcatcher déployés dans un milieu aquatique sont généralement équipés d'une membrane en PES qui protège la phase réceptrice. Cependant, dans certains cas, ils peuvent aussi être déployés sans membrane de diffusion. La durée du déploiement des Chemcatcher dans l'environnement est variable, et dépend aussi de leurs configurations. Généralement, elle est comprise entre 2 semaines et un mois pour des Chemcatcher comprenant une membrane de diffusion, et de 5 à 10 jours pour des échantillonneurs équipés uniquement d'une phase réceptrice. Après retrait des échantillonneurs, ces derniers sont démontés en laboratoire pour l'étape d'extraction. Seule la phase réceptrice est extraite. Les solvants organiques utilisés pour extraire les analytes varient selon la nature de l'Empore disque et des propriétés physico-chimiques des composés cibles. Dans le cas de l'extraction de substances pharmaceutiques et de pesticides polaires, les Empores disques

C18 sont plongés dans un bain contenant successivement de l'acétonitrile puis du méthanol (Camilleri et al, 2012). Pour la phase SDB-XC, l'extraction de pesticides s'effectue avec un mélange d'acétonitrile et de méthanol sur un système sous-vide (Schafer et al, 2008 ; Gunold et al, 2008); et par ultrasons avec l'acétone puis le méthanol pour la phase SDB-RPS (O'Brien et al, 2011 ; Page et al, 2010).

Applications environnementales (Chemcatcher polaires)

Contrairement aux POCIS, les applications des Chemcatcher polaires dans les milieux aquatiques sont moins nombreuses. Une étude de l'abattement des concentrations en herbicides (diuron, atrazine, simazine) dans un bassin de rétention d'eaux de ruissellement en zone urbaine a été réalisée en utilisant les Chemcatcher polaires (SDB-RPS/PES) (Page et al, 2010). Durant 28 jours, l'évolution des concentrations de polluants a été suivie à l'entrée et à la sortie du bassin et les résultats obtenus via les Chemcatcher sont comparés aux méthodes de référence. Les résultats cumulés sur les 4 semaines d'étude ont montré que les Chemcatcher conduisent à des concentrations relativement proches de celles obtenues par la méthode classique. La configuration « polaire » a été utilisée pour l'étude des distributions spatiales et temporelles d'herbicides dans des eaux marines sur une période d'un an (Shaw et al, 2010). Certains herbicides et insecticides ont été quantifiés alors qu'ils n'ont jamais été détectés par les méthodes classiques, démontrant le potentiel du Chemcatcher pour l'accumulation de pesticides et sa grande capacité de screening.

Les Chemcatcher équipés de la phase SDB-RPS ont été testés en eau de surface pour étudier leur comportement lors de fluctuations importantes de concentration en herbicides, suite à des phénomènes de ruissellement sur des terrains agricoles. Cette étude a démontré que le Chemcatcher sans membrane PES avait un temps de réponse relativement court, et permettait de détecter et de quantifier efficacement des herbicides sur de courtes périodes d'exposition (Stephens et al, 2009).

Les Chemcatcher équipés d'une phase SDB-XC ont été déployés pour le suivi in-situ de pesticides dans 16 rivières en Europe. Les Chemcatcher sont déployés sur une période de 13 jours et leurs performances comparées aux méthodes d'échantillonnage basées sur des préleveurs automatiques (MES et fraction dissoute). Les concentrations des pesticides calculées pour les échantillonneurs passifs sont bien corrélées avec celles obtenues avec les préleveurs automatiques d'eau, mais aucune corrélation n'a été trouvée avec les données obtenues par le préleveur de MES, indiquant que les Chemcatcher n'échantillonnent que les polluants en phase dissoute (Schafer et al, 2008).

L'application des échantillonneurs passifs pour l'évaluation de la qualité chimique des milieux aquatiques implique leur utilisation en tant qu'outils quantitatifs pour la détermination des concentrations de polluants en phase dissoute. Dans ce cas, les échantillonneurs passifs fonctionnant en mode intégratif sont une alternative intéressante aux méthodes conventionnelles. Néanmoins, l'utilisation d'un échantillonneur intégratif nécessite généralement une étape préalable de calibration pour déterminer les taux d'échantillonnage (R_s) des composés cibles. Différentes méthodes et conditions sont préconisées pour calibrer les échantillonneurs passifs.

II.5 : Méthodologies de calibration

a. Généralités

La calibration des échantillonneurs passifs est généralement réalisée en laboratoire, sous conditions contrôlées. Le principe consiste à immerger les échantillonneurs dans une enceinte contenant de l'eau dopée par les composés cibles, et d'étudier leurs cinétiques d'accumulation dans l'échantillonneur. La concentration des composés dans l'eau (C_w) est

généralement maintenue constante pendant toute la durée de l'expérience. Le suivi de la cinétique d'accumulation des composés est réalisé en mesurant la quantité retenue sur l'échantillonneur en fonction du temps d'exposition (Figure 22). Si la courbe décrivant la cinétique d'accumulation dans l'échantillonneur admet une phase linéaire, et que la concentration des composés cibles dans le milieu d'exposition (C_w) est maintenue constante, alors le modèle d'échantillonnage intégratif (équation 16) permet de calculer le taux d'échantillonnage (R_s) de chaque composé cible:

$$M_s = R_s C_w T \quad (16)$$

M_s (ng) : Masse du composé accumulée dans la phase réceptrice

T (jour) : Durée de l'exposition

C_w (ng/L) : Concentration moyenne du composé cible dans l'eau sur la période T

R_s (L/J) : Taux d'échantillonnage spécifique au composé cible

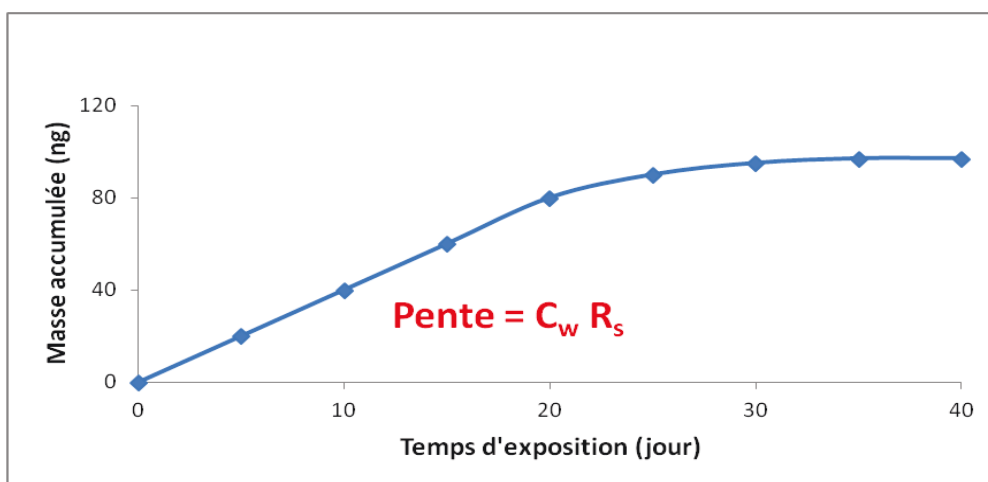


Figure 22 : Courbe d'accumulation dans un échantillonneur passif et zone linéaire correspondant au fonctionnement intégratif (C_w =constante)

La pente de la droite (zone linéaire) correspond au produit de la concentration dans l'eau et du taux d'échantillonnage. Ainsi, connaissant la concentration C_w d'un analyte, on peut calculer le R_s . La précision du taux d'échantillonnage, déterminé par cette méthode, est fonction de la variabilité de la concentration des analytes dans l'eau durant l'expérience. Les méthodes de calibration en laboratoire citées dans la littérature diffèrent entre elles, tant au niveau du montage expérimental que des conditions expérimentales (Greenwood et al, 2007). Parmi les différents montages de calibration, on peut citer :

L'exposition des échantillonneurs en mode batch dans des béciers contenant de l'eau fortifiée par des polluants cibles à une concentration fixe.

Pendant l'expérience, l'eau des béciers est renouvelée quotidiennement afin de maintenir constante la concentration des analytes en phase aqueuse. Une simulation de la turbulence

de l'eau est réalisée avec un agitateur magnétique ou à l'aide d'une hélice plongée dans le bécher (Thomatou et al, 2011 ; Togola et al, 2007).

L'exposition des échantillonneurs dans une enceinte contenant un certain volume d'eau dopée par des composés cibles.

La concentration dans le milieu d'exposition est maintenue constante durant l'expérience grâce à un approvisionnement continu du milieu d'exposition en eau fortifiée. La circulation de l'eau dans le milieu est alors assurée par des pompes qui permettent de réguler en continu, l'entrée et la sortie des flux. Les échantillonneurs sont soit fixés à un carrousel tournant grâce à un moteur (Gunold et al, 2008 ; Vrana et al, 2006), soit simplement fixés à un support et plongés dans le milieu aqueux. Les échantillonneurs sont exposés à la circulation du flux de l'eau provoquée par les pompes ou à une turbulence provoquée par une hélice plongée dans le milieu (Cal et al, 2008; Mazzella et al, 2007).

L'exposition des échantillonneurs dans un canal artificiel qui simule l'écoulement de l'eau d'une rivière. La circulation de l'eau et l'approvisionnement en eau fortifiée dans le canal sont assurées par des réservoirs d'eau volumineux, des pompes haut débit et des systèmes de vanne qui permettent d'alterner le mouvement des masses d'eau dans le canal (Vermeirssen et al, 2007).

Les méthodes de calibration citées ci-dessus sont basées sur un renouvellement de l'eau pour maintenir la concentration constante. Il existe aussi une méthode de calibration en laboratoire permettant de calculer le R_s à partir d'une étude cinétique de disparition des analytes dans la phase aqueuse. Le mode d'exposition est identique à celui du système en batch. L'échantillonneur est plongé dans un bécher contenant un volume d'eau fixe initialement dopé à une concentration connue. Durant l'expérience, la quantité d'analyte accumulée dans l'échantillonneur en fonction du temps d'exposition est déterminée en suivant la cinétique de disparition des composés dans la phase aqueuse. Le R_s est calculé en tenant compte du volume d'eau utilisé pour l'expérience et de la constante cinétique de disparition des analytes dans la phase aqueuse (Macleod et al, 2007 ; Bartelt-Hunt et al, 2011).

b. Facteurs influençant la diffusion

Étant donné que les conditions environnementales liées au milieu d'exposition ont une influence non-négligeable sur la capacité d'accumulation d'un échantillonneur passif, les taux d'échantillonnage (R_s) déterminés en laboratoire doivent permettre de calculer des concentrations les plus proches possibles du niveau réel de la contamination du milieu. Les paramètres influençant l'échantillonnage passif sont principalement les conditions hydrodynamiques du milieu d'exposition, la température de l'eau, le biofouling et les propriétés chimiques de l'eau (pH, salinité et matière organique dissoute).

Influence des conditions hydrodynamiques

Le mouvement de l'eau à proximité d'un échantillonneur passif a un impact direct sur l'accumulation des composés. Le niveau d'influence dépend de la géométrie et de la configuration de l'échantillonneur, ainsi que des propriétés physico-chimiques des composés cibles. En effet, la couche limite d'eau située sur la surface d'échange de l'échantillonneur passif constitue une barrière de résistance à la diffusion. Dans un milieu d'exposition turbulent, des mouvements importants de l'eau diminuent l'épaisseur de cette couche de résistance, ce qui a une conséquence directe sur la vitesse d'accumulation des composés dans l'échantillonneur. Cette influence semble toutefois moins importante sur les échantillonneurs non équipés de membrane de diffusion (Gunold et al, 2008). L'impact est différent d'une classe de composés à une autre. L'accumulation des composés hydrophobes, par exemple, est plus influencée par les conditions hydrodynamiques que pour

les composés organiques polaires. Elle est, par ailleurs, dépendante de la nature de la membrane de diffusion et de la vitesse d'écoulement de l'eau (Kingston et al, 2000 ; Vrana et al, 2002; 2006). L'influence de la turbulence de l'eau sur le Rs a également été observée pour les POCIS (Charlestra et al, 2012; Li et al, 2010; Hernando et al, 2007) et les Chemcatcher polaires (Kingston et al, 2000 ; Vermeirssen et al, 2009; O'Brien et al, 2011).

Influence de la température de l'eau

Une augmentation de la température de l'eau diminue la viscosité de l'eau, augmente le coefficient de diffusion des molécules, et donc l'entropie est plus importante (El-Bakouri et al, 2008 ; Booij et al, 2003). Une augmentation de la température de l'eau aura un effet non négligeable sur la diffusion passive des composés dans un échantillonneur. La température pourrait aussi avoir une influence sur le transport membranaire des composés organiques lors du passage vers la phase réceptrice d'un échantillonneur équipé d'une membrane de diffusion. L'influence de la température a été observée pour les Chemcatcher polaires concernant des herbicides (Kingston et al, 2000) et les POCIS concernant des composés pharmaceutiques (Togola et al, 2007), mais aussi pour des composés organiques hydrophobes dans le cas du SPMD (Yusá et al, 2005), du MESCO (Vrana et al, 2001) et du Chemcatcher apolaire (Vrana et al, 2006).

Influence d'autres facteurs : salinité, pH, et MOD (Matière Organique Dissoute)

L'augmentation de la salinité fait décroître la solubilité des composés organiques dans la phase aqueuse. Ceci peut favoriser l'adsorption de ces composés sur les matières en suspension présentes dans le milieu ou faciliter leur adsorption dans la phase réceptrice de l'échantillonneur. Ceci dépend beaucoup des propriétés des molécules, de l'échantillonneur et du milieu d'échantillonnage. Pour des composés pharmaceutiques et des hormones naturelles, il a été démontré qu'une augmentation de la salinité fait décroître le taux d'échantillonnage pour certains composés, mais que cette influence dépend des groupements fonctionnels des molécules (Togola et al, 2007 ; Zhang et al, 2008). De nombreux composés organiques polaires possèdent des groupements fonctionnels ionisables. Selon le pH, ces composés existent sous forme neutre ou ionique, et cela peut impacter leur accumulation dans l'échantillonneur (Zhang et al, 2008). La matière organique dissoute (MOD) peut également influencer l'accumulation des composés organiques dans les échantillonneurs passifs. Selon les propriétés des MOD présentes dans l'eau (substances humiques, fulviques, etc.), les composés cibles peuvent s'adsorber sur ces macromolécules et limiter leur capacité à diffuser à travers la barrière de diffusion de l'échantillonneur. Cette influence serait plus importante pour les molécules organiques hydrophobes (Huckins et al, 2007). Les études de la capacité du POCIS, à échantillonner des composés organiques polaires ont démontré que la MOD n'avait pas d'influence sur le Rs. Cependant, la concentration en MOD dans l'eau est un paramètre qui n'a pas été suffisamment évalué vis-à-vis de l'accumulation de composés polaires (Li et al, 2011 ; Charlestra et al, 2012).

Influence du Biofouling

Pour les méthodes d'échantillonnage classique de l'eau, il est connu que l'effet matrice a une grande influence sur la qualité de traitement et de préparation des échantillons. Dans le cas des échantillonneurs passifs, leur capacité d'accumulation peut être modifiée par le développement à la surface du dispositif d'un biofilm (algues), induisant une barrière supplémentaire à la diffusion des polluants au sein de l'échantillonneur. La formation d'un biofilm sur un échantillonneur est très aléatoire, et il est très difficile d'étudier son influence sur la capacité d'accumulation d'un échantillonneur (Huckins et al, 1990 ; Vrana et al, 2005). Seule une étude porte sur l'influence du biofouling sur les SPMD, et les résultats montrent

que la formation de biofilm à la surface d'échange du SPMD a provoqué une diminution de la capacité d'accumulation d'environ 50% (Richardson et al, 2002). Les conditions de calibration en laboratoire ne sont pas identiques à celles observées dans l'environnement et il n'est pas facile de simuler en laboratoire les conditions d'accumulation in-situ. Toutefois, les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire doivent être appliqués avec précaution pour le calcul des concentrations in-situ. En effet, selon les conditions d'exposition, on peut facilement surestimer ou sous-estimer le niveau de pollution dans le milieu aquatique. Plus récemment, une méthode, utilisant des composés marqués dit « PRC » (performance reference compound) permet de calculer le R_s plus précisément et d'améliorer considérablement l'estimation de la concentration par la méthode d'échantillonnage passif.

c. Méthode des corrections des R_s lab

PRC : généralités

Les PRC sont des composés marqués au deutérium ou au carbone 13 et servent de traceur interne dans les échantillonneurs passifs lors de leur déploiement dans le milieu naturel. L'application d'un PRC repose sur l'existence de condition d'échange isotrope entre la phase réceptrice d'un échantillonneur passif et le milieu aquatique. Ceci implique que les mécanismes d'interaction mis en jeu, entre une molécule et la phase réceptrice lors de l'accumulation, sont identiques à ceux engagés lors de son élimination de la phase réceptrice. Ainsi, les cinétiques d'accumulation et l'élimination d'un composé dans un échantillonneur passif sont régies par la même loi de transfert de masse, et suivent un modèle cinétique d'échange isotopique du premier ordre (Figure 23). La cinétique d'élimination d'un PRC d'un échantillonneur passif est basée sur le modèle cinétique décrivant l'échantillonnage passif (équation 17) :

$$C_s(t) = K_{s/w} C_w [1 - \text{Exp}(-k_e t)] + C_{s0} \text{Exp}(-k_e t) \quad (17)$$

Dans le cas d'un PRC, sa concentration dans le milieu aquatique est nulle ($C_w=0$), tandis que sa concentration initiale dans l'échantillonneur passif avant déploiement est égale à C_{s0} . La relation 17 se réduit alors à :

$$\ln(C_s/C_{s0}) = -k_e t \quad (18)$$

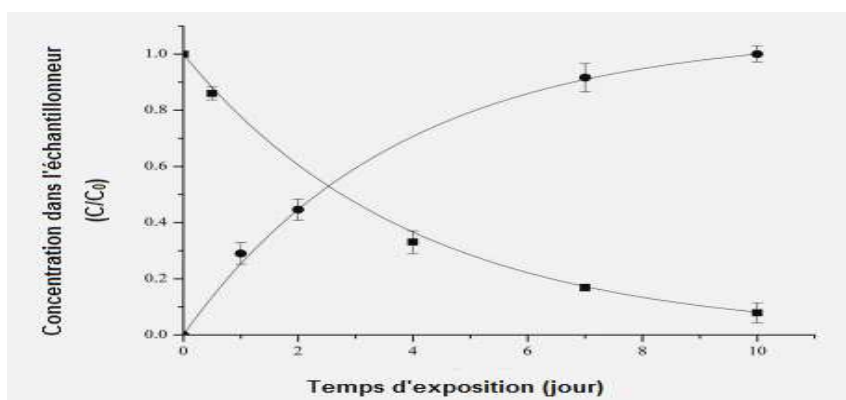


Figure 23 : Cinétique d'accumulation et d'élimination d'un PRC dans un échantillonneur passif sous condition isotropique (Tang et al, 2012)

Ainsi, dans des conditions d'échange isotropique, l'élimination d'un PRC de l'échantillonneur passif est décrite par un modèle cinétique de premier ordre. Il est ainsi admis que les conditions environnementales agissent de façon identique sur l'accumulation d'un composé et sur l'élimination du PRC qui lui est associé. Quand les conditions d'échange isotropique sont vérifiées pour un composé donné, celui-ci est utilisé pour corriger les R_s déterminés en

laboratoire, et permet de calculer les R_s in-situ spécifiques aux conditions d'exposition. Le principe de cette méthode consiste tout d'abord à déterminer en laboratoire les taux d'échantillonnage des composés cibles ($R_{s\text{-lab}}$) et la constante cinétique de désorption du ou des PRC ($k_e\text{-lab}$). Ensuite, avant exposition sur le terrain, l'échantillonneur est dopé à une concentration connue de PRC (C_{s0}) et à la fin de la période d'exposition, la quantité de PRC restante dans l'échantillonneur est dosée afin de déterminer la constante cinétique de désorption du PRC sur site ($k_e\text{-in situ}$). Le rapport des constantes de désorption in-situ et laboratoire permet de calculer un coefficient d'ajustement servant à corriger le $R_{s\text{-lab}}$, et permet ainsi d'obtenir des taux d'échantillonnage in-situ ($R_{s\text{-in situ}}$) plus spécifiques au milieu et aux conditions d'exposition (équation 19) :

$$R_s (\text{in situ}) = [(k_e\text{-in situ})/(k_e\text{-lab})] * (R_{s\text{-lab}}) \quad (19)$$

La principale difficulté de cette méthode est de trouver des composés qui satisfassent les conditions d'échange isotropique, et qui puissent être éliminés de façon significative de la phase réceptrice de l'échantillonneur passif lorsqu'il est exposé dans un milieu aquatique. Étant donné la large gamme de polarité des polluants présents dans les milieux aquatiques, il est souhaitable d'employer plusieurs PRC de différentes polarités.

Pour des échantillonneurs passifs dédiés aux polluants organiques hydrophobes ($\text{Log}K_{ow} > 4$) tels que le SPMD (Huckins et al, 2002 ; 2006), le MESCO (Huckins et al. 2005 ; Vrana et al, 2006 ; Paschke et al, 2006), et le Chemcatcher apolaire (Vrana et al, 2005 ; 2006), la méthode des PRC est très bien développée et est actuellement appliquée avec succès pour calculer les taux d'échantillonnage in-situ de polluants organiques (HAP et PCB).

Des modèles théoriques et empiriques ont même été développés pour calculer les R_s in-situ en fonction de l'hydrophobie des composés et des conditions environnementales du milieu d'exposition.

La méthode PRC est par contre peu développée pour les échantillonneurs passifs utilisés pour les polluants organiques hydrophiles (Chemcatcher polaire et POCIS). La principale difficulté étant de trouver un PRC qui puisse être éliminé de la phase réceptrice.

Pour les Chemcatcher polaires, plusieurs études cinétiques de désorption de PRC ont été menées pour différents Empore disques. Il a été observé avec les Chemcatcher équipés d'Empore disques polymérique (SDB-XC et SDB-RPS) mais sans membrane PES, que l'élimination de PRC polaires tels que le diuron d_5 et le chlorpyrifos d_{10} pour la phase SDB-RPS (Shaw et al, 2009) ou le chlorfenvinphos- d_{10} et le pirimicarb- d_6 pour la phase SDB-XC (Gunold et al, 2008), se faisait de manière non isotropique. L'hétérogénéité des disques polymères et/ou des méthodes de dopage inadaptées ont été avancées pour expliquer ces résultats. Dans le cas où le PRC n'est pas réparti de façon homogène sur le disque, ceci pourrait conduire, notamment dans une configuration sans membrane, à une variation du taux d'élimination. Pour les phases polymère de type PS-DVB, l'utilisation d'un PRC est plus délicate car l'accumulation des composés est décrite par des mécanismes d'adsorption. Sachant que les phénomènes d'adsorption et de désorption ne font pas appel aux mêmes types d'interaction, ils ne sont donc pas régis par les mêmes lois de transfert de masse (Mills et al, 2007). La méthode PRC est facilement applicable aux échantillonneurs apolaires car les phases utilisées font appel à des mécanismes de partage et favorisent les conditions d'échange isotropique entre l'échantillonneur et l'eau. Une expérience a été faite avec la phase C18 équipée d'une membrane PES afin de tester l'atrazine d_5 comme PRC. L'étude a montré que l'atrazine d_5 était fortement retenue par la phase réceptrice, et qu'elle n'était pas éliminée de l'échantillonneur (Greenwood et al, 2007). D'autres composés, ayant de faibles affinités avec la phase réceptrice, ont également été envisagés pour permettre leur relargage à l'extérieur de l'échantillonneur. Cette idée a été étudiée avec un Chemcatcher

polaire (SDB-XC/PES) et un herbicide très polaire (tryclopvr : $\text{Log } K_{ow} = 0,45$). Les résultats montrent une élimination satisfaisante sous condition isotropique. Cependant aucun essai n'a été réalisé en condition réelle d'exposition (Tran et al, 2007). Plus récemment, des résultats satisfaisants ont été obtenus lors d'essais en laboratoire avec des Chemcatcher polaires (C18/PES) et trois PRC potentiels (carbendazime d_4 , diclofenac d_4 et ibuprofen- d_4), mais cela n'a encore été validé en situation réelle (Camilleri et al, 2012).

Dans le cas des POCIS, l'application PRC est un peu plus développée comparée aux Chemcatcher polaires. Pour le POCIS version pharmaceutique (phase OASIS HLB), l'élimination de la déisopropylatrazine deutérée (DIA d_5) de la phase réceptrice suit un modèle cinétique de premier ordre, et donc ce composé peut potentiellement être utilisé comme PRC (Mazzella et al, 2007) bien que l'accumulation des composés dans la phase HLB se fasse par des mécanismes d'adsorption. Une étude, sur les interactions des groupements fonctionnels du copolymère (divinylbenzène/N-vinylpyrrolidone) de la phase HLB a démontré la présence de sites pour lesquels les interactions moléculaires ne favorisent pas des mécanismes d'adsorption, mais plutôt des phénomènes de partage (Dias et al, 2002). Les POCIS (OASIS HLB) utilisant la DIA d_5 en tant que PRC ont été testés dans une rivière pour déterminer les concentrations d'herbicides. Les résultats ont montré que la correction des R_s apportée par le PRC permet de calculer des concentrations plus représentatives et plus proches de celles mesurées à partir d'une méthode d'échantillonnage utilisant des préleveurs automatiques (Mazzella et al, 2010). L'utilisation de la DIA d_5 en tant que PRC pour les POCIS version pharmaceutique semble être une méthode prometteuse, mais qui demande des études complémentaires pour valider leur utilisation dans les différents milieux aquatiques. Une étude plus récente, réalisée dans une rivière, a examiné la cinétique de désorption du POCIS (OASIS HLB) pour différents composés pharmaceutiques deutérés et a montré des résultats satisfaisants pour l'aténolol deutéré. Des expériences en laboratoire devront vérifier si son accumulation suit un modèle linéaire d'échantillonnage pour différentes conditions d'exposition (Jacquet et al, 2012). De nombreuses études sur les PRC concernent le POCIS version pharmaceutique car la phase réceptrice du POCIS générique, à base de carbone modifié, possède une très grande capacité de piégeage et donc la désorption est difficile (Alvarez et al, 2007). Malgré ces résultats intéressants, l'application PRC pour les POCIS n'est pas encore opérationnelle pour être retenue en tant qu'outil de surveillance.

Méthode PFM

La méthode PFM « passive flow monitor » est une technique qui permet de corriger les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire en fonction des conditions hydrodynamiques du milieu réel (O'Brien et al, 2008). L'applicabilité de la méthode PRC n'étant pas avérée pour les Chemcatcher polaires (Shaw, 2009), la méthode PFM est à l'heure actuelle surtout étudiée pour corriger l'influence des conditions de turbulence de l'eau sur la capacité d'échantillonnage de ces outils. Elle avait à l'origine été testée et utilisée avec succès pour la détermination des concentrations moyennes de HAP (Hart et al, 2002).

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un support en plastique d'un volume d'environ 120 mL, contenant un plâtre en sulfate de calcium (CaSO_4) (gypse). La surface d'échange du dispositif est d'environ $13,85 \text{ cm}^2$. Les études ont montré l'existence d'une corrélation entre la cinétique de dissolution du sulfate de calcium (perte de masse) dans l'eau et la vitesse du courant (O'Brien et al, 2008 ; 2011). La calibration couplée en laboratoire des PFM et des Chemcatchers polaires pour des pesticides a permis d'établir une relation entre le taux d'échantillonnage du Chemcatcher et la vitesse de l'eau. Des applications en milieu réel ont montré que le co-déploiement PFM-Chemcatcher polaire permet d'améliorer la robustesse de la méthode de calcul des concentrations moyennes des pesticides. Les auteurs soulignent tout de même des limites de cette méthode de correction, par exemple, son applicabilité est limitée à des vitesses de courant compris entre 0 et 16 cm/s. Cette méthode est actuellement en plein développement.

MATERIEL ET METHODES

Cette partie présente successivement :

- Les composés sélectionnés pour cette étude,
- Les échantillonneurs passifs retenus en fonction des composés sélectionnés,
- Les méthodes instrumentales utilisées pour l'identification et la quantification des composés,
- La description des expériences mises en place pour la validation des échantillonneurs passifs en laboratoire et en condition réelle (validation in-situ).
- La description des applications des échantillonneurs passifs pour des études environnementales sur différents sites : Guyane (DOM), Ariège (Midi-Pyrénées) et Lez (Héraults)

I- Sélection des pesticides et des échantillonneurs

I.1 : Sélection des pesticides

Les pesticides étudiés ont été sélectionnés, d'une part parmi les pesticides les plus commercialisés en France (Ecophyto R&D, 2010) et, d'autre part parmi les familles de composés fréquemment détectés dans les milieux aquatiques, comprenant les substances actives et leurs principaux produits de dégradation. Les molécules retenues sont uniquement des pesticides organiques polaires et semi-polaires (36 herbicides, 21 fongicides et 1 insecticide) et 7 produits de dégradations d'herbicides (Tableau 8). Les principales familles chimiques représentatives des pesticides sélectionnés sont les triazines, les phénylurées, les chloroacétanilides et les azoles.

Tableau 8 : Caractéristiques physico-chimiques* des composés sélectionnés pour l'étude de thèse.

Nom	Application	Famille chimique	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Solubilité à 20°C (mg/L)	LogK _{ow}
Boscalide	fongicide	amides	C ₁₈ H ₁₂ Cl ₂ N ₂ O	343,2	6	3
Métalaxyle	fongicide	amides	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279,3	8400	1,7
Cyprodynile	fongicide	Anilino pyrimidines	C ₁₄ H ₁₅ N ₃	225,3	13	4
Azaconazole	fongicide	azole	C ₁₂ H ₁₃ Cl ₂ N ₃ O ₂	302,2	300	2,3
Bitertanol	fongicide	azole	C ₂₀ H ₂₃ N ₃ O ₂	337,4	5	4,2
Cyproconazole	fongicide	azole	C ₁₅ H ₁₈ ClN ₃ O	291,8	140	2,9
Diféconazole	fongicide	azole	C ₁₉ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₃	406,3	15	4,3
Epoxiconazole	fongicide	azole	C ₁₇ H ₁₃ ClFN ₃ O	329,8	6,6	3,4
Fluzilazole	fongicide	azole	C ₁₆ H ₁₅ F ₂ N ₃ Si	315,4	54	3,7
Hexaconazole	fongicide	azole	C ₁₄ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O	314,2	17	3,9
Imazalil	fongicide	azole	C ₁₄ H ₁₄ Cl ₂ N ₂ O	297,2	180	3,8
Métconazole	fongicide	azole	C ₁₇ H ₂₂ ClN ₃ O	319,8	15	3,9
Penconazole	fongicide	azole	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	284,2	73	3,7
Prochloraze	fongicide	azole	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	376,7	34	4,1
Propiconazole	fongicide	azole	C ₁₅ H ₁₇ Cl ₂ N ₃ O ₂	342,2	110	3,7
Tébuconazole	fongicide	azole	C ₁₆ H ₂₂ ClN ₃ O	307,8	36	3,7
Tetraconazole	fongicide	azole	C ₁₃ H ₁₁ Cl ₂ F ₄ N ₃ O	372,2	156	3,6
Fenpropimorphe	fongicide	morpholine	C ₂₀ H ₃₃ NO	303,5	4,3	4,9
Oxadixyle	fongicide	phénylamides	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ O ₄	278,3	3400	0,8
Trifloxystrobine	fongicide	strobilurines	C ₂₀ H ₁₉ F ₃ N ₂ O ₄	408,4	0,6	4,5
Azoxystrobine	fongicide	strobilurines	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403,4	6,0	2,5
Diméthénamide	herbicide	amides	C ₁₂ H ₁₈ ClNO ₂ S	275,8	1200,0	2,2
Izoxaben	herbicide	amides	C ₁₈ H ₂₄ N ₂ O ₄	332,4	1,4	3,9
Napropamide	herbicide	amides	C ₁₇ H ₂₁ NO ₂	271,4	73	3,4
Propanile	herbicide	amides	C ₉ H ₉ Cl ₂ NO	218,1	152	3,1
Propyzamide	herbicide	amides	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	256,1	15	3,4
Imazaméthabenz methyl	herbicide	azoles	C ₁₆ H ₂₀ N ₂ O ₃	288,4	1000	1,7
Acétochlore	herbicide	chloracétanilides	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,8	223	3,0
Alachlore	herbicide	chloracétanilides	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269,8	240	3,5
Métazachlore	herbicide	chloracétanilides	C ₁₄ H ₁₆ ClN ₃ O	277,8	430	2,1
Métolachlore	herbicide	chloracétanilides	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283,8	530	3,1
Flazasulfuron	herbicide	sulfonylurées	C ₁₃ H ₁₂ F ₃ N ₅ O ₂ S	407,3	2100	-0,06
Prosulfocarbe	herbicide	thiocarbamates	C ₁₄ H ₂₁ NOS	251,4	13,2	4,7
Amétryne	herbicide	triazines	C ₉ H ₁₇ N ₅ S	227,3	209,0	3,0
Atrazine	herbicide	triazines	C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,7	34,7	2,6
Cyanazine	herbicide	triazines	C ₉ H ₁₃ ClN ₆	240,7	170	2,2
Désmetryne	herbicide	triazines	C ₈ H ₁₅ N ₅ S	213,3	580	2,4
Prometryne	herbicide	triazines	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241,4	33	3,5
Propazine	herbicide	triazines	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229,7	8,6	2,9
Sébutylazine	herbicide	triazines	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229,7	45,6	2,6
Simazine	herbicide	triazines	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201,7	6,2	2,2
Terbutylazine	herbicide	triazines	C ₉ H ₁₆ ClN ₅	229,7	8,5	3,2
Terbutryne	herbicide	triazines	C ₁₀ H ₁₉ N ₅ S	241,4	25	3,7
Hexazinon	herbicide	triazines	C ₁₂ H ₂₀ N ₄ O ₂	252,3	33000	1,9
Métamitron	herbicide	triazinones	C ₁₀ H ₁₀ N ₄ O	202,2	1800	0,8
Métribuzine	herbicide	triazinones	C ₈ H ₁₄ N ₄ OS	214,3	1050	1,7
Chloroxuron	herbicide	urées	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₂	290,8	3,7	3,7
Diuron	herbicide	urées	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233,1	42	2,7
Chlortoluron	herbicide	urées	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	212,7	70	2,4
Isoproturon	herbicide	urées	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206,3	65	2,9
Linuron	herbicide	urées	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	249,1	75	3,2
Métobromuron	herbicide	urées	C ₉ H ₁₁ BrN ₂ O ₂	259,1	330	2,4
Metoxuron	herbicide	urées	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O ₂	228,7	678	1,6
Monoluron	herbicide	urées	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	214,7	930	2,3

Nom	Application	Famille chimique	Formule brute	Masse molaire (g/mol)	Solubilité à 20°C (mg/L)	LogK _{ow}
Monuron	herbicide	urées	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O	198,7	230,0	1,9
Néburon	herbicide	urées	C ₁₂ H ₁₆ Cl ₂ N ₂ O	275,2	4,8	4,1
Méthabenzthiazuron	herbicide	urées	C ₁₀ H ₁₁ N ₃ OS	221,3	59	2,6
Imidaclopride	insecticide	Néo nicotinoïdes	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂	255,6	610	0,57
DCPMU	métabolite	urées	C ₈ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	219	490	2,7
DCPU	métabolite	urées	C ₇ H ₈ Cl ₂ N ₂ O	205	940	2,4
Isoproturon-2CH ₃	métabolite	urées	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ O	178,2	nd	2,5
Isoproturon-CH ₃	métabolite	urées	C ₁₁ H ₁₆ N ₂ O	192,26	nd	2,6
Deséthylatrazine	métabolite	triazines	C ₆ H ₁₀ ClN ₅	187,6	3200	1,5
Deséthyl terbutylazine	métabolite	triazines	C ₇ H ₁₂ ClN ₅	201,7	327,1	2,3
Deisopropylatrazine	métabolite	triazines	C ₅ H ₈ ClN ₅	173,6	670	1,2

*Les propriétés des molécules proviennent de la base de données Syracuse Research Corporation Databases Physprop (<http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>).

1.2 : Choix des échantillonneurs

Les échantillonneurs passifs choisis pour cette étude font partie des dispositifs les plus utilisés pour le suivi des composés organiques polaires : les Chemcatcher (version polaire) et les polar-organic-chemical-integrative-samplers (POCIS).

Les Chemcatcher utilisés correspondent aux anciens modèles, formés d'un boîtier en téflon constitué d'un support pour la phase réceptrice et d'un empilement de deux anneaux rendant le système compact. La surface d'échange du Chemcatcher est de 17,5 cm² et la distance entre le plateau support du Chemcatcher et l'anneau supérieur est de 20 mm. La barrière de diffusion est constituée d'une membrane poreuse en polyéthersulfones (diamètre des pores : 0,45 µm) de 47 mm de diamètre. Trois Empore disques ont été sélectionnés comme phases potentielles de rétention pour la gamme de composés étudiés : une phase C18 (silice greffée de groupement octadécyle), une phase SDB-XC (copolymère styrène-divinylbenzène) et une phase SDB-RPS (co-polymère styrène-divinylbenzène modifié avec des groupements sulfones).

Les POCIS utilisés sont de dimension standard (surface spécifique = 180 cm²/g) avec une surface d'échange égale à 41 cm². La phase réceptrice est constituée d'environ 230 mg d'OASIS HLB, un adsorbant solide (N-vinylpyrrolidone-divinylbenzène). Les membranes de diffusion sont en polyéthersulfone (diamètre des pores : 0,1 µm).

1.3 : Produits étalons et matériel

Les produits étalons de qualité analytique (pureté > 99,5 %) sont fournis par CIL CLUZEAU (Sainte-Foy-La Grande, France) à l'exception de l'oxadixyle, du flazasulfuron, du DCPU et du DCPMU (pureté > 99 %) provenant de Sigma-Aldrich (France).

Les composés deutérés, la simazine d5 (pureté : 99,9 %) et l'atrazine d5 (pureté : 99,9 %) sont fournis par Sigma-Aldrich (France), et la simazine d10 (pureté : 99,9 %) par CIL CLUZEAU (Sainte-Foy-La Grande, France).

Les solvants de qualité HPLC utilisés, dont le méthanol (pureté > 99,9%) fourni par Sigma-Aldrich, l'acétonitrile (pureté > 99,9%) et l'acétone (pureté : 99,5%) par Prolabo, l'isooctane (Applichem, pureté 99,5%) et l'acide formique (pureté 99%) par Carlo-Erba. L'eau ultra-pure est obtenue grâce à un système Milli-Q (Millipore, France).

Les cartouches SPE OASIS HLB (150 mg, 60µm) pour l'extraction des eaux sont fournies par Waters. Des filtres en fibre de verre GFF (0,7 µm) fournis par Whatman (Maidstone, Angleterre) sont utilisés pour la filtration des échantillons d'eau naturelle avant l'étape d'extraction.

Les Empores™ disques C18, SDB-XC et SDB-RPS proviennent de Phenomenex (France). Les tubes SPE en polypropylène équipés de fritté en polyéthylène pour l'extraction des phases POCIS sont fournis par Supelco (Bellefonte, USA).

Les supports d'extraction sous-vide (Visiprep SPE) utilisés pour les différentes phases (cartouches, tubes SPE et disques) proviennent de chez Supelco.

Les Chemcatcher (anciens modèles) sont fournis par l'université de Portsmouth et les POCIS version pharmaceutique sont achetés à Exposmeter (Tavelsjö, Sweden).

II- Instruments analytiques

L'analyse des pesticides et des produits de dégradation dans les eaux, les POCIS et les Chemcatcher nécessite une étape d'extraction suivie d'une analyse des différents extraits par la méthode de chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem. Le déroulement et la répartition des travaux durant la thèse (Ecole des mines / BRGM) ont conduit à l'utilisation d'instruments analytiques différents :

Un chromatographe liquide de haute performance (Alliance HPLC, Waters 2695) couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle (Micromass Quatro micro, Waters) a été utilisé au laboratoire LGEI (EMA).

Un chromatographe liquide d'ultra-haute performance (UPLC, ACQUITY Waters) couplé à un spectromètre de masse triple quadripôle (Quattro Premier XE, Waters) a été utilisé à la Direction des laboratoires du BRGM. La répartition des molécules sur les deux appareils est présentée dans le tableau suivant.

Tableau 9 : Répartition des molécules entre les deux laboratoires.

Molécules analysées dans les deux laboratoires			
Acétochlore			
Alachlore			
Métalaxyle			
Atrazine			
Terbutylazine			
Azoxystrobine			
Chlortoluron			
Deisopropylatrazine (DIA)			
Deséthyl terbutylazine (DET)			
Deséthylatrazine (DEA)			
Diuron			
Isoproturon (IPU)			
Métolachlore			
Simazine			
Molécules analysés au BRGM			Au LGEI
Amétryne	Diméthénamide	Tetraconazole	DCPMU
Azaconazole	Terbutryne	Chloroxuron	Flazasulfuron
Bitertanol	Epoxiconazole	Fenpropimorphe	Oxadixyl
Boscalide	Fluzilazole	Hexazinon	DCPU
Cyanazine	Hexaconazole	Imazalil	Imidaclopride
Cyproconazole	Napropamide	Imazaméthabenz methyl	
Metoxuron	Néburon	Isoproturon-2CH3	
Metoxuron	Penconazole	Isoproturon-CH3	
Métribuzine	Prochloraze	Izoxaben	
Métribuzine	Prochloraze	Linuron	
Monolinuron	Prometryne	Tébuconazole	
Monuron	Propanile	Métamitrone	
Désmetryne	Propazine	Métazachlore	
Diféconazole	Propiconazole	Métconazole	
Boscalide	Propyzamide	Méthabenzthiazuron	
Cyprodynil	Prosulfocarbe	Métobromuron	
	Sébuthylazine	Trifloxystrobine	

II.1 : Méthodes instrumentales (HPLC-MS/MS)

Le système de chromatographie liquide est constitué d'un module de séparation Alliance HPLC (Waters 2695) équipé d'une pompe quaternaire, d'un dégazeur à vide et d'un passeur automatique d'échantillon thermostaté à 20°C. La chromatographie est réalisée en phase inverse à l'aide d'une colonne Kinetex C18 (100 mm x 4,6 mm, 2,6 µm) fournie par Phenomenex (France). L'analyse chromatographique en phase liquide est réalisée dans les conditions suivantes :

- Volume d'échantillon injecté : 25 µL
- Phases mobiles : (A) [Eau qualité ultrapure + 0,05% (v/v) Acide formique] et (B) [Acétonitrile + 0,05% (v/v) Acide formique].
- Débit de la phase mobile : 0,4 mL/mn.

Le gradient d'élution utilisé est décrit Tableau 10.

Tableau 10 : Gradient d'élution pour l'analyse des pesticides par HPLC (Waters 2695).

Temps (min)	Phase A	Phase B
0	60	40
8	20	80
9	0	100
11	60	40
15	60	40

Le spectromètre de masse triple quadripôle (Micromass Quatro micro, Waters) est équipé d'un module d'ionisation type electrospray (ESI). Les paramètres de détection de l'appareil ont été fixés comme suit :

- Température de la source d'ionisation : 120°C.
- Température du gaz de désolvatation (N₂) : 300°C.
- Débit du gaz de nébulisation et de désolvatation (N₂) : 30 et 600 L/h respectivement.
- Pression dans la cellule de collision par argon : 3,2.10⁻³ mbar.
- Mode d'ionisation positive (ESI+) et acquisition des ions positifs en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) avec deux transitions de masses servant respectivement pour la quantification et la confirmation. Les temps de rétention et les transitions retenues pour l'analyse des pesticides sont présentés dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Temps de rétention et paramètres de détection des pesticides par HPLC-ESI-MS2 (Micromass Quattro micro, Waters).

	t _r mn	QUANTIFICATION						IDENTIFICATION					
		Transition			Dwell Time	Cone V	E Collision (eV)	Transition			Dwell Time	Cone V	E. Collision
DIA	2,58	174	>	104	0,2	39	23	174	>	132	0,2	39	23
DEA		188	>	146	0,2	34	20	188	>	104	0,2	34	21
Linuron	5,67	249	>	160	0,12	28	15	249	>	182,1	0,2	28	17
Simazine	3,49	202	>	132	0,12	37	20	202	>	124	0,12	37	20
DCPU	3,09	205	>	127	0,2	32	19	205	>	162	0,2	32	15
Métolachlore	7,27	284,1	>	252,2	0,12	40	16	284,1	>	176,1	0,12	40	19
Isoproturon	3,97	207	>	72	0,12	32	23	207	>	134	0,12	32	23
Propyzamide	6,56	256	>	190	0,12	27	17	256	>	173	0,12	27	20
Simazine d5	3,49	207,1	>	129	0,12	37	21	207,1	>	100,1	0,12	37	23
DCPMU	3,61	219	>	162	0,2	28	16	219	>	127	0,12	28	18
Atrazine	4,19	216	>	174	0,12	35	18	216	>	146	0,2	35	23
Atrazine d5	4,17	221	>	179	0,12	37	20	221	>	137	0,12	37	15
Acétochlore	7,42	270,1	>	224,2	0,2	30	8	270,1	>	148,1	0,2	30	12
Diuron	4,13	233	>	72	0,12	27	18	233	>	160	0,12	27	21
Alachlore	7,38	270,2	>	238	0,2	24	15	270,2	>	162	0,12	24	21
Métalaxyl	3,85	280	>	220	0,12	25	19	280	>	192,3	0,12	25	19
Oxadixyl	3,12	279,1	>	132,1	0,12	21	35	279,1	>	219,2	0,12	21	30
Flazasulfuron	4,17	408,1	>	182,1	0,12	31	21	408,1	>	227,1	0,12	31	23
Terbuthylazine	5,6	230,1	>	174	0,12	30	25	230,1	>	96,2	0,12	30	25
DET	3,4	202,1	>	146,1	0,12	30	20	202,1	>	104	0,12	30	25
Chlortoluron	3,73	213,1	>	72,1	0,12	30	35	213,1	>	46	0,12	30	35
Penconazole	7	284,2	>	159,1	0,12	30	40	284,2	>	70	0,12	30	40
Imidaclopride	2,72	256,1	>	175	0,12	25	26	256,1	>	209,1	0,12	25	26
Azoxystrobine	5,66	404	>	344	0,12	21	25	404	>	372	0,12	21	25

Les analyses sont pilotées par le logiciel MassLynx (Waters), plateforme multitâches permettant de gérer l'acquisition et le traitement des données via différentes interfaces tel que QuantLynx pour la quantification. Cette chaîne de couplage a été utilisée pour l'analyse de 22 molécules (Tableau 9) lors des travaux de validation réalisés au LGEI. La quantification des composés est faite par la méthode d'étalonnage interne avec la simazine d₅ comme étalon interne.

Le modèle d'étalonnage est étudié sur une gamme de 10 concentrations comprises entre 0,5 et 200 µg/L (0,5-1-1,5-2-5-10-20-50-100-200 µg/L) à partir d'une solution étalon à 10 mg/L dans l'acétonitrile contenant l'ensemble des composés cibles. Les courbes de calibration obtenues par le logiciel Quantlynx sont construites en effectuant une régression linéaire par la méthode des moindres carrés à partir de l'injection de différentes solutions étalons.

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) instrumentales sont déterminées à partir du signal/bruit de la transition de quantification de chaque composé. La LD et la LQ sont mesurées à partir de l'injection de solutions étalons faiblement concentrées (0,5/1/1,5/2 µg/L) et diluées si nécessaire. La LD est déterminée classiquement à partir de la

concentration pour laquelle le rapport de signal/bruit de fond est égal à 3 (Signal/Bruit = 3). La LQ instrumentale est obtenue pour un rapport Signal/Bruit est égal à 10. La LQ est expérimentalement déterminée à partir de l'injection de solution étalon. Les valeurs des limites de quantification et de détection des composés analysés par HPLC-MS/MS sont présentées dans le Tableau 12.

Tableau 12 : Limites de quantification (LQ) et de détection (LD) pour les 22 composés analysés par HPLC-ESI-MS² (Micromass Quatro micro, Waters).

Molécule	LQ (ng/ml)	LD (ng/ml)
DIA	0,5	0,2
DEA	0,5	0,2
DET	1	0,5
Atrazine	0,5	0,2
Simazine	0,5	0,2
Terbutylazine	0,5	0,2
DCPU	5	3
DCPMU	2	1
Diuron	2	1
Isoproturon	0,5	0,2
Linuron	5	2
Chlortoluron	2	1
Flazasulfuron	1	0,5
Acétochlore	1	0,5
Alachlore	5	3
Métolachlore	2	1
Propyzamide	2	1
Imidaclopride	1	0,5
Métalaxyl	2	1
Oxadixyl	1	0,5
Azoxystrobine	1	0,5
Penconazole	2	1
Atrazine d5	0,5	0,2
Simazine d5	0,5	0,2

II.2 : Méthode instrumentale (UPLC-MS/MS)

Le système de chromatographie liquide est constitué d'un module de séparation (UPLC, ACQUITY Waters) équipé d'une pompe quaternaire, d'un dégazeur à vide et d'un passeur automatique d'échantillon thermostaté à 20°C. La chromatographie est réalisée en phase inverse à l'aide d'une colonne Acquity BEH C18 (150 mm × 2,1 mm, 1,7 µm). L'analyse chromatographique en phase liquide est réalisée dans les conditions suivantes :

Volume d'échantillon injecté : 2 µL

Phase mobile : (A) [Eau qualité ultrapure + 0,05% (v/v) Acide formique] et (B) [Acétonitrile + 0,05% (v/v) Acide formique].

Débit de la phase mobile : 0,4 mL/mn.

L'analyse par UPLC a été appliquée pour la détection de 62 composés aux propriétés chimiques variées. Deux méthodes d'analyse séparative ont été utilisées pour analyser ces composés. La première méthode a consisté à séparer 27 composés [**25 pesticides cibles** + atrazine d₅ (traceur) + simazine d₁₀ (étalon interne)] (méthode PN1), tandis que la deuxième concerne 37 composés [**35 pesticides cibles** + atrazine d₅ (traceur) + simazine d₁₀ (étalon interne)] (méthode PN2). Les gradients d'élution utilisés pour les méthodes séparatives PN1 et PN2 sont présentés Tableau 13 et Tableau 14.

Tableau 13 : Gradient d'élution pour l'analyse de 27 composés (méthode PN1) par UPLC (ACQUITY Waters).

Temps (min)	Phase A	Phase B
0	100	0
0,75	100	0
7,5	0	100
9	0	100
9,3	100	0
15	100	0

Tableau 14 : Gradient d'élution pour l'analyse de 37 composés (méthode PN2) par UPLC (ACQUITY Waters).

Temps (min)	Phase A	Phase B
0	100	0
0,75	100	0
15	0	100
16	0	100
16,5	100	0
19	100	0

Le spectromètre de masse triple quadripôle (Micromass Quatro micro, Waters) est équipé d'un module d'ionisation type électrospray (ESI). Les paramètres de détection de l'appareil sont fixés comme suit :

- Température de la source d'ionisation : 100°C.
- Température du gaz de désolvatation (N₂) : 350°C.
- Débit du gaz de nébulisation et de désolvatation (N₂) : 150 L/h et 650 L/h respectivement.
- Pression du gaz de collision (Argon) : 3,7.10⁻³ mbar.

Mode d'ionisation positive (ESI+) et acquisition des masses des ions positifs en mode MRM (Multiple Reaction Monitoring) avec deux transitions de masse servant respectivement pour la quantification et la confirmation. Les temps de rétentions et les transitions de masses des pesticides analysées UPLC-MS² sont présentés dans les tableaux 15 et 16.

Tableau 15 : Temps de rétention et paramètres de détection des pesticides par UPLC-ESI-MS² (Quatro Premier, Waters) (Liste PN1).

Molécules	Tr (min)	QUANTIFICATION						IDENTIFICATION					
		Transition		Dwell Time	Cone V	Energie Collision		Transition		Dwell Time	Cone V	Energie Collision	
Acétochlore	6,70	270,1	> 224,2	0,08	10	9		270,1	> 148,2	0,08	10	20	
Alachlore	6,60	270,2	> 238,1	0,08	10	9		270,2	> 162,1	0,08	10	20	
Amétryne	4,94	228,2	> 185,9	0,02	35	18		228,2	> 96,0	0,02	35	25	
Atrazine	5,44	216,0	> 173,9	0,02	35	18		216,0	> 104,0	0,02	35	24	
Atrazine d5	5,42	221,0	> 178,8	0,02	35	18		221,0	> 100,8	0,02	35	24	
Chlortoluron	5,31	213,0	> 71,8	0,02	30	18		213,0	> 46,0	0,02	30	15	
Cyanazine	4,93	241,0	> 214,2	0,02	30	17		241,0	> 95,9	0,02	30	25	
DEA	4,15	187,9	> 145,9	0,05	30	15		187,9	> 104,0	0,05	30	20	
DET	4,99	202,0	> 146,0	0,02	30	15		202,0	> 104,0	0,02	30	25	
Desmétryne	4,45	214,2	> 171,9	0,08	35	17		214,2	> 81,7	0,02	35	27	
DIA	3,61	173,8	> 95,9	0,05	30	20		173,8	> 104,0	0,02	30	22	
Diuron	5,50	232,8	> 71,8	0,02	27	18		234,9	> 71,8	0,02	27	18	
Hexazinon	4,69	253,2	> 171,0	0,08	30	15		253,2	> 84,9	0,02	30	30	
Isoproturon	5,48	207,0	> 71,9	0,02	30	15		207,0	> 164,8	0,02	30	15	
Isoproturon 2CH ₃ (IPU-2CH3)	4,96	179,1	> 137,0	0,02	30	12		179,1	> 93,9	0,02	30	20	
Isoproturon CH ₃ (IPU-CH3)	5,22	193,1	> 93,9	0,02	25	20		193,1	> 151,1	0,02	25	12	
Linuron	6,09	249,2	> 159,9	0,02	25	22		249,2	> 182,2	0,02	25	15	
Métazachlore	5,73	278,1	> 133,9	0,02	20	20		278,1	> 210,1	0,02	20	10	
Métolachlore	6,61	284,1	> 252,2	0,04	25	15		284,1	> 176,1	0,02	25	25	
Prometryne	5,43	242,2	> 158,0	0,02	30	22		242,2	> 200,0	0,02	30	18	
Propazine	5,93	230,1	> 145,9	0,02	35	22		230,1	> 188,0	0,02	35	17	
Propyzamide	6,33	256,0	> 190,1	0,04	30	13		256,0	> 172,8	0,02	30	22	
Sébuthylazine	5,88	230,0	> 174,0	0,02	37	17		230,0	> 95,9	0,02	37	25	
Simazine	4,90	202,0	> 124,1	0,02	35	18		202,0	> 132,1	0,02	35	20	
Simazine d10	4,86	212,0	> 137,0	0,02	35	20		212,0	> 104,9	0,02	35	25	
Terbuthylazine	6,05	230,2	> 174,0	0,02	30	15		230,2	> 95,9	0,02	30	25	
Terbutryne	5,45	242,0	> 185,9	0,02	35	20		242,0	> 90,6	0,02	35	28	

Tableau 16 : Temps de rétention et paramètres de détection des pesticides par UPLC-ESI-MS² (Quatro Premier, Waters) (Liste PN2).

Molécules	Tr(mn)	TRANSITION				IDENTIFICATION			
		Transition	Dwell time	Tension de cone	Energie de collision	Transition	Dwell time	Tension de cone	Energie de collision
Azaconazole	8,43	300 > 158,8	0,02	26	28	302 > 160,7	0,02	26	28
Azoxystrobine	9,83	403,9 > 372	0,02	30	15	403,9 > 329,1	0,02	30	30
Bitertanol	10,55	338,2 > 269,2	0,02	20	8	338,2 > 98,8	0,02	20	15
Chloroxuron	9,73	290,96 > 71,76	0,02	30	18	292,9 > 71,7	0,02	30	18
Cyproconazole	9,55	292 > 69,95	0,02	30	17	292 > 124,8	0,02	30	24
Cyprodinyl	9,28	226,1 > 108	0,02	30	25	226,1 > 92,8	0,02	30	35
Diféconazole	11,26	406,5 > 250,9	0,05	35	23	408,0 > 252,9	0,05	35	23
Diméthénamide	9,68	276 > 244	0,02	20	14	276 > 167,87	0,02	20	14
Epoxiconazole	9,93	329,9 > 120,8	0,02	18	33	329,9 > 140,8	0,02	18	33
Fenpropimorphe	8,08	304,2 > 146,8	0,02	35	30	304,2 > 97,8	0,02	35	30
Flusilazole	10,32	316,1 > 247,2	0,02	35	15	316,1 > 165	0,02	35	25
Hexaconazole	10,57	314,0 > 69,8	0,02	35	20	316,0 > 69,8	0,02	35	20
Imazalil	7,18	296,9 > 158,7	0,02	35	21	296,9 > 200,8	0,02	35	17
Imazaméthabenz méthyl	6,58	289,1 > 160,8	0,05	30	25	289,1 > 257,1	0,05	30	17
Isoxabène	10,28	333,1 > 164,7	0,02	30	19	333,1 > 149,8	0,02	30	40
Métalaxyl	8,44	280,1 > 220,0	0,02	26	13	280,0 > 191,9	0,02	26	18
Métamitrone	5,42	203 > 174,9	0,04	35	15	203 > 104,1	0,04	35	15
Métconazole	10,61	320 > 69,9	0,02	37	20	320 > 124,8	0,02	37	40
Méthabenzthiazuron	7,9	222 > 164,8	0,02	25	15	222 > 150	0,02	25	30
Métobromuron	8,62	260,7 > 171,8	0,02	30	20	260,7 > 148	0,02	30	15
Métoxuron	6,78	228,8 > 71,9	0,04	30	18	228,8 > 155,7	0,04	30	25
Métribuzine	7,36	215 > 187,1	0,02	35	18	215 > 130,7	0,02	35	20
Monolinuron	8,31	214,9 > 125,8	0,02	25	20	214,9 > 147,7	0,02	25	15
Monuron	7,14	198,8 > 71,8	0,02	30	17	198,8 > 45,9	0,02	30	17
Napropamide	10,21	271,8 > 198,9	0,02	26	13	271,8 > 171,1	0,02	26	18
Néburon	10,74	275 > 87,9	0,02	35	15	277,1 > 87,8	0,02	35	15
Penconazole	10,51	283,9 > 69,8	0,02	30	15	283,9 > 158,7	0,02	30	20
Prochloraze	9,62	378 > 309,9	0,02	20	10	376 > 307,8	0,02	20	10
Propanile	9,16	217,8 > 161,7	0,02	30	15	217,8 > 126,7	0,02	30	25
Propiconazole	10,74	341,9 > 158,7	0,02	35	27	341,99 > 68,8	0,02	35	20
Prosulfocarb	12,24	251,8 > 90,7	0,06	25	20	251,8 > 128	0,06	25	12
Tébuconazole	10,26	307,9 > 70	0,02	33	27	307,9 > 124,7	0,02	33	31
Tetraconazole	10,14	371,8 > 158,7	0,02	35	30	373,8 > 160,9	0,02	35	30
Trifloxystrobine	12,05	409,2 > 185,9	0,03	23	18	409,2 > 205,9	0,03	23	13
Simazine D10	7,04	212,1 > 136,9	0,02	35	20	212,0 > 104,8	0,02	35	25
Atrazine D5	5,43	220,96 > 178,8	0,02	35	18	220,9 > 100,7	0,02	35	24
Boscalide	10,05	342,9 > 307	0,02	30	19	342,9 > 271,5	0,02	30	32

La courbe d'étalonnage est établie pour chacun des composés et des traceurs en portant les valeurs du signal [Signal = (aire du pic du composé (A) /aire du pic de l'étalon interne (A_{si})) x concentration de l'étalon interne (C_{si})] en fonction de la concentration de l'étalon (C). On obtient pour chaque composé la droite d'équation :

$$y = ax + b$$

où :

y = Réponse : A*(C_{si} /A_{si}).

a = Pente de la droite d'étalonnage.

x = Concentration en µg/l

b =Ordonnée à l'origine

Le logiciel Quantlynx calcule les déviations ou biais : les concentrations de chaque point de gamme sont recalculées par rapport à la droite d'étalonnage de la gamme et comparées aux concentrations théoriques. Les points étalons sont acceptés pour le tracé de la fonction d'étalonnage si le biais est compris dans les bornes indiquées ci-dessous :

Tableau 17 : Valeurs des points d'étalonnage pour l'analyse des pesticides par UPLC-MS² (Micromass Quatro micro, Waters).

µg/l	2	5	10	20	50	100	150	220
Biais pour les points étalons	20%	15%			10%		5%	

La justesse est ensuite vérifiée au moyen de solutions standards de contrôle. Grâce à cette méthode d'analyse, la présence d'un composé dans un échantillon est confirmée lorsque les conditions suivantes sont respectées :

- Déviation des temps de rétentions des pesticides inférieure ou égale à 0,5 %;
- Rapport des deux transitions (ion quantification / ion identification) compris dans une borne prédéfinie pour chaque molécule selon le niveau de concentration de la gamme d'étalonnage de l'instrument analytique (Tableau 18).

Les analyses et les traitements de données sont gérés par un logiciel identique à celui décrit précédemment (Masslynx).

Tableau 18 : Critères de validation pour les analyses UPLC/MS/MS : Temps de rétention et ion ratio.

	TR	Ion ratio			
		Cible	Tolerance	Borne -	Borne +
Azaconazole	8,43	1,945	25%	1,459	2,431
Azoxystrobine	9,83	3,319	25%	2,489	4,149
Bitertanol	10,55	1,653	25%	1,240	2,066
Chloroxuron	9,73	3,588	25%	2,691	4,485
Cyproconazole	9,55	2,339	25%	1,754	2,924
Cyprodinil	9,28	1,443	25%	1,082	1,804
Difénoconazole	11,26	1,621	25%	1,216	2,026
Diméthénamide	9,68	45,680	25%	34,260	57,100
Epoxiconazole	9,93	46,080	25%	34,560	57,600
Fenpropimorphe	8,08	2,953	25%	2,215	3,691
Flusilazole	10,32	1,139	25%	0,854	1,424
Hexaconazole	10,57	1,749	25%	1,312	2,186
Imazalil	7,18	1,790	25%	1,343	2,238
Imazamethabenz methyl	6,58	1,054	25%	0,791	1,318
Isoxaben	10,28	7,518	25%	5,639	9,398
Metalaxyl	8,44	1,636	25%	1,227	2,045
Metamitrone	5,42	4,628	25%	3,471	5,785
Metconazole	10,61	8,671	25%	6,503	10,839
Methabenzthiazuron	7,9	3,396	25%	2,547	4,245
Metobromuron	8,62	1,182	25%	0,887	1,478
Metoxuron	6,78	12,330	25%	9,248	15,413
Metribuzine	7,36	12,737	25%	9,553	15,921
Monolinuron	8,31	1,606	25%	1,205	2,008
Monuron	7,14	8,364	25%	6,273	10,455
Napropamide	10,21	1,015	25%	0,761	1,269
Neburon	10,74	1,886	25%	1,415	2,358
Penconazole	10,51	1,382	25%	1,037	1,728
Prochloraze	9,62	1,584	25%	1,188	1,980
Propanil	9,16	2,345	25%	1,759	2,931
Propiconazole	10,74	2,463	25%	1,847	3,079
Prosulfocarb	12,24	1,779	25%	1,334	2,224
Tebuconazole	10,26	12,507	25%	9,380	15,634
Tetraconazole	10,14	1,445	25%	1,084	1,806
Trifloxystrobine	12,05	2,082	25%	1,562	2,603
Simazine D10	7,04	1,141	25%	0,856	1,426
Boscalide	10,05	16,440	25%	12,330	20,550

III- Validation en laboratoire des échantillonneurs sélectionnés

L'application des échantillonneurs passifs pour le suivi des pesticides dans les milieux aquatiques nécessite au préalable une étape de validation en laboratoire. Celle-ci consiste à étudier leur capacité d'accumulation vis-à-vis des composés cibles à travers des expériences simulant des conditions potentiellement rencontrées dans le milieu naturel (température, vitesse d'écoulement,...). Les taux d'échantillonnage, déterminés en laboratoire, sont des critères de performances indispensables à la validation de tout processus analytique impliquant un échantillonneur passif. L'utilisation des Chemcatcher et des POCIS pour l'échantillonnage des pesticides nécessite donc une première étape de calibration de ces dispositifs en laboratoire afin de déterminer les taux d'échantillonnage.

III.1 : Calibration des Chemcatcher en laboratoire

Le Chemcatcher est un échantillonneur qui peut être utilisé pour différentes familles de polluants. Sa sélectivité est donc fonction du choix de la membrane de diffusion et surtout de la phase réceptrice. Celle-ci est choisie selon les propriétés des composés cibles. Ainsi, avant la calibration des Chemcatcher en laboratoire, une étape préalable consiste à choisir parmi différents type de supports adsorbants, la phase réceptrice la plus adaptée à l'échantillonnage des composés ciblés.

a. Sélection de la phase réceptrice

L'objectif de l'étude expérimentale est de choisir parmi 3 phases réceptrices (C18, SDB-XC et SDB-RPS), celle qui est la mieux adaptée pour la rétention des composés sélectionnés. Les caractéristiques des disques sont présentées Tableau 19.

Tableau 19 : Caractéristiques des disques C18, SDB-XC et SDB-RPS.

Caractéristiques	C18	SDB-XC	SDB-RPS
Groupement fonctionnel	Groupements octadécyl greffés sur silice	Copolymère styrène-divinylbenzène	Copolymère SDB modifié par des groupements sulfones
Diamètres des pores (Å)	60	80	80
Taille moyenne des particules sphérique (µm)	12	16	16
Phase organique (%)	< 22,5	100	100
Epaisseur (mm)	0,5	0,5	0,5

Les molécules sélectionnées pour cette étude d'affinités sont présentées Tableau 20.

Tableau 20 : Composés sélectionnés pour l'étude de la validation des Chemcatcher.

Molécule	Classe	Famille chimique	LogK _{ow}
Azoxystrobine	fongicide	strobilurines	2,5
Métalaxyle	fongicide	benzenoides	1,65
Penconazole	fongicide	azoles	3,72
Oxadixyle	fongicide	phenylamides	0,8
Atrazine	herbicide	triazines	2,6
Simazine	herbicide	Triazines	2,2
Terbuthylazine	herbicide	triazines	3,2
Diuron	herbicide	phenylurées	2,7
Isoproturon	herbicide	phenylurées	2,5
Chlortoluron	herbicide	phenylurées	2,41
Alachlore	herbicide	chloroacétanilide	3,5
Métolachlore	herbicide	chloroacétanilide	3,1
Acétochlore	herbicide	chloroacétanilide	2,4
Propyzamide	herbicide	benzamides	3,3
Flazasulfuron	herbicide	sulfonyl urées	-0,06
Imidaclopride	insecticide	néonicotinoïdes	0,57
DEA	métabolite	triazines métabolite	1,5
DIA	métabolite	triazines métabolite	1,2
DET	métabolite	triazines métabolite	2,12
DCPMU	métabolite	Phenylurées métabolite	2,7
DCPU	métabolite	Phenylurées métabolite	2,4

Description expérimentale

L'expérience consiste à mettre en contact chaque Empore disque avec une phase aqueuse dopée par les composés cibles afin d'étudier, à travers une étude cinétique, les affinités des molécules pour les différentes phases réceptrices. Avant utilisation, les différents disques sont, au préalable, conditionnés selon les protocoles spécifiques ci-dessous :

Les phases C18 sont trempées pendant 24 h dans le méthanol et ensuite placées sur un dispositif d'extraction sous vide préalablement nettoyé à l'acétone. Sous vide, le disque est élué successivement avec 50 ml de méthanol et 150 ml d'eau ultra-pure sans sécher le disque.

Les phases SDB-XC sont directement placées sur le dispositif d'extraction et éluées sous vide successivement avec 10 ml d'acétone, 10 ml d'isopropanol, 10 ml de méthanol et 10 ml d'eau ultra-pure. Entre chaque phase d'élution un séchage d'une minute est réalisé avant une nouvelle élution. A la fin du conditionnement, le disque doit rester humide.

Les phases SDB-RPS sont trempées successivement dans une solution méthanol/eau ultra-pure pendant 30 mn et ensuite transférées sur le support d'extraction sous vide pour une élution de 150 ml d'eau ultra-pure.

Chaque disque, préalablement conditionné, est placé dans une cage en acier inoxydable fixée à une palle en aluminium en libre rotation grâce à un axe relié à un moteur permettant

de régler la vitesse de rotation (Figure 24). La cage a été conçue de façon à ce que les deux faces du disque soient au contact de la phase aqueuse. La cage est immergée dans un bécher contenant 800 ml d'eau déionisée (pH de $6,3 \pm 0,2$; température de $20 \pm 1^\circ\text{C}$; conductivité de $2,5 \pm 0,3 \mu\text{S/cm}$) dopée avec les composés cibles.

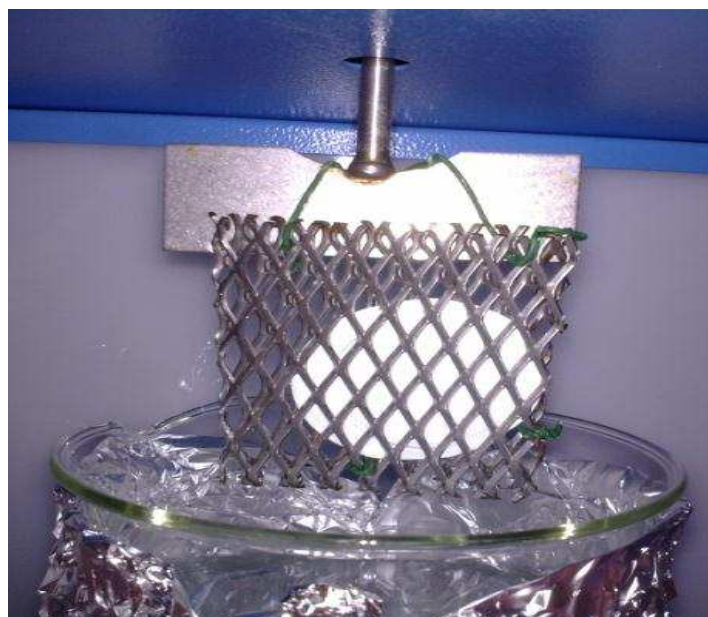


Figure 24 : Montage expérimental pour l'étude d'affinité des différents disques vis-à-vis des pesticides cibles

La concentration initiale de chaque composé dans l'eau est fixée à $70 \mu\text{g/l}$. Des conditions de turbulence sont créées dans l'eau par la mise en rotation des cages dans les béchers à une vitesse de 100 tr/mn. Pour éviter tout phénomène de photodégradation, les béchers sont isolés de la lumière à l'aide de papier aluminium. L'expérience est réalisée en triplicat pour chaque Empore disque dans une chambre thermostatée (20°C) durant 4 jours. Afin de vérifier la stabilité des composés dans l'eau, un bécher témoin est préparé avec de l'eau déionisée fortifiée par les composés cibles à une concentration de $70 \mu\text{g/l}$, et dans lequel est

plongée une cage métallique sans disque soumise aux mêmes conditions de rotation (100 tr/mn). L'étude des cinétiques de disparition des composés dans l'eau, et la comparaison des quantités accumulées dans les disques en fin d'expérience, permet de définir les affinités des composés pour les différentes phases réceptrices.

Cinétiques de disparition des composés en phase aqueuse

Afin de déterminer les cinétiques d'accumulation des composés dans les disques, la disparition des composés dans l'eau est suivie par différents prélèvements de 150 µl d'eau dans le bécher et analysés par HPLC-MS/MS.

Avant injection, le volume d'eau prélevé est complété avec 20 µl d'acétonitrile et 80 µl de simazine d₅ à 1 mg/l (étalon interne préparé dans l'acétonitrile).

Quantités des composés accumulées dans les disques

A la fin de l'expérience, les quantités accumulées dans les disques sont déterminées après une étape d'extraction selon le protocole décrit ci-après :

Chaque disque est placé sur un support d'extraction SPE et est séché pendant 30 mn sous vide afin d'éliminer toute trace d'eau. Avant extraction, 75 ng d'atrazine d₅ (150µL d'une solution à 0,5 mg/L) sont répartis de façon homogène sur la surface du disque. Un volume de 5 mL de méthanol est rajouté sur la surface du disque et laissé au contact pendant 30 s afin de favoriser son imprégnation. L'élution est ensuite réalisée en appliquant le vide, suivi d'une percolation de 20 mL de méthanol (4 fois 5 mL). L'éluat est ensuite évaporé (presque à sec) sous un léger flux d'azote et transféré par rinçages successifs avec de l'acétonitrile dans un flacon de 1,5 mL pour l'analyse.

Avant injection, le volume d'extrait est ajusté à 300 µl et est complété avec 300 µL d'eau ultrapure et 160 µL de simazine d₅ à 1 mg/L (étalon interne préparé dans l'eau ultrapure).

Les taux de récupération des composés sur les supports sont évalués par dopage des disques à l'aide d'une solution contenant un mélange des composés cibles à une concentration de 0,5 mg/L et d'une solution d'atrazine d₅ à 0,5 mg/L préparées dans le méthanol. Une quantité de 75 ng de chaque composé est répartie de façon homogène sur la surface du disque. Après 1h d'imprégnation, les composés sont extraits et analysés. Le résultat des taux de récupération des composés sur les disques est présenté dans l'annexe 2.

Cette étude d'affinité est réalisée en deux expériences : la première étude a ciblé 12 composés (DIA, DEA, atrazine, simazine, diuron, DCPU, DCPMU, isoproturon, acétochlore, alachlore, métolachlore et la propyzamide), tandis que la deuxième expérience a étudié le comportement 9 autres composés (terbuthylazine, DET, imidaclopride, azoxystrobine, flazasulfuron, chlortoluron, métalaxyl, oxadixyl et le penconazole).

Initialement, chaque expérience a été conduite en triplicat. Cependant, pour les disques C18 et SDB-RPS plusieurs problèmes mécaniques du système de rotation sont survenus lors de la première étude (12 molécules), et de ce fait, les résultats ne sont exploitables qu'en duplicat pour ces deux phases. Par contre pour la phase SDB-XC, les données sont exploitables en triplicat.

b. Calibration échelle pilote en milieu renouvelé

Afin de déterminer les taux d'échantillonnage des pesticides sélectionnés, deux méthodes de calibration des Chemcatcher sont testées : une première méthode utilisant un pilote en flux continu avec renouvellement de la phase aqueuse dans le milieu d'exposition et une deuxième méthode de calibration en mode batch sans renouvellement de l'eau.

Calibration en flux continu

Les Chemcatcher sont exposés dans un milieu aqueux homogène en présence des pesticides cibles dont les concentrations (C_w) sont maintenues constantes durant toute la durée de l'expérience. L'étude de la cinétique d'accumulation des analytes dans l'échantillonneur permet de déterminer, selon l'équation (1), le taux d'échantillonnage (R_s) du composé.

$$M_s = C_w R_s T \quad (\text{équation 1})$$

Le pilote expérimental est présenté Figure 25. Il fonctionne avec une circulation continue des flux des analytes dans un milieu homogène où sont exposés des Chemcatcher. Le pilote est composé d'un bac cylindrique revêtu d'un film de téflon et équipé d'un carrousel à deux étages où sont fixés les Chemcatcher durant le temps d'exposition. Chaque étage du carrousel permet de fixer 7 Chemcatcher dont la surface de contact avec l'eau est orientée vers le haut (face vers le haut). Le carrousel est fixé par son axe à un moteur permettant d'effectuer des mouvements de rotation à différentes vitesses, simulant ainsi des conditions de turbulence. Le bac est approvisionné en eau déionisée de façon continue grâce à une pompe péristaltique à débit (Q_w) et un aquarium de 350 litres sert de réservoir d'eau. Une pompe HPLC réglée à un débit (Q_{stock}) permet d'assurer une entrée continue des analytes dans le bac. Un trop-plein, avec un tuyau de surverse, permet de garder constant le volume d'eau dans le bac (28 litres). Afin de maintenir constante la concentration dans le pilote, les flux d'entrée de l'eau et de la solution « stock » dans le bac doivent être invariables durant toute la durée de l'expérience. La solution « stock » est constituée d'une phase aqueuse de concentration connue. Le maintien des débits d'entrée constants (Q_w et Q_{stock}) permet de définir un facteur de dilution (F_d) qui régule la concentration (C_w) dans le bac :

$$F_d = Q_w / Q_{\text{stock}} = C_w / C_{\text{stock}} \quad (\text{équation 2})$$

Pour une solution « stock » concentrée (C_{stock}), la concentration cible de l'analyte dans le bac (C_w) est donc fixée par les débits d'entrée de l'eau déionisée et de la solution « stock » :

$$C_w = C_{\text{stock}} / F_d \quad (\text{équation 3})$$

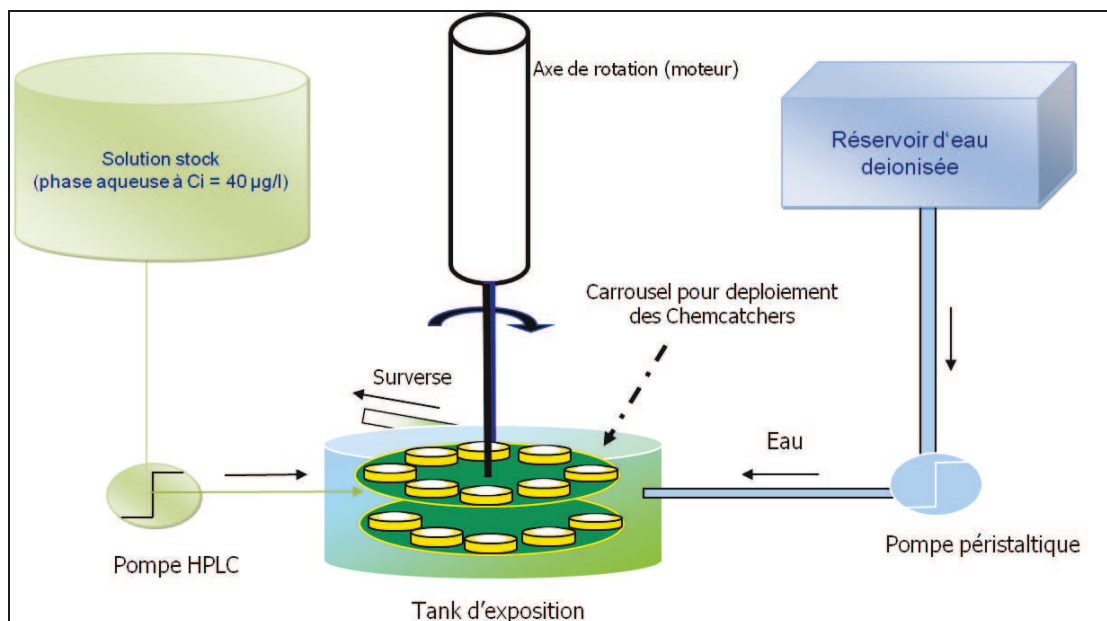


Figure 25 : Principe de fonctionnement du pilote de calibration en flux continu.

Afin d'assurer le bon déroulement de la calibration des Chemcatcher, les débits des pompes (Q_w et Q_{stock} constants), l'homogénéité du milieu d'exposition et la circulation des fluides sont vérifiés afin de valider le montage expérimental. Les résultats de cette validation sont présentés en annexe 3.

Les 14 Chemcatcher utilisés pour l'expérience sont équipés d'un Empore disque C18 et d'une membrane de diffusion en polyéthersulfone (porosité : 0,45 µm).

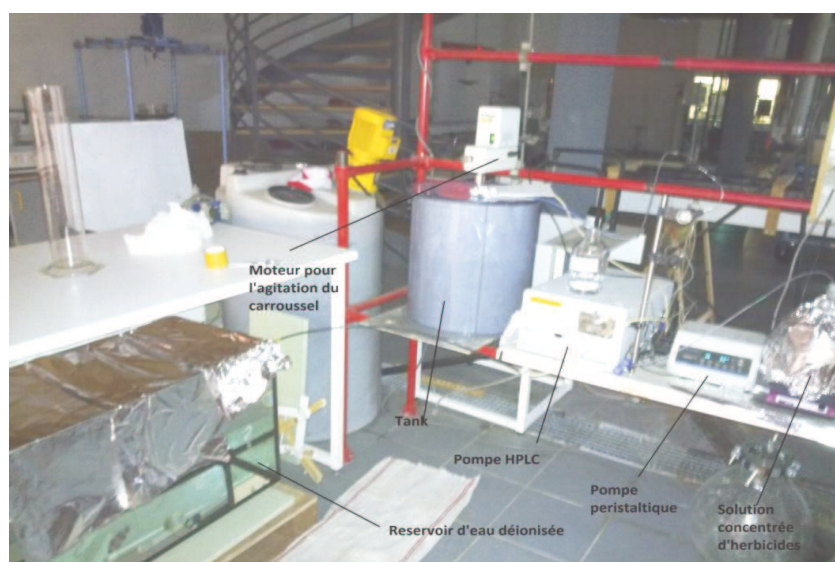


Figure 26 : Pilote en flux continu pour la calibration des Chemcatcher

Avant l'assemblage des Chemcatcher, les différents modules (anneaux et supports) sont rincés à l'aide d'un détergent non- ionique puis successivement avec de l'eau du robinet, de l'eau déionisée, et enfin séchés à l'étuve à 60°C. Les membranes de diffusions en PES sont trempées dans du méthanol pendant 24h puis rincées plusieurs fois avec de l'eau ultrapure. Les Empores disques C18 sont conditionnés selon le protocole présenté plus-haut.

L'eau contenue dans le bac (28L) est initialement dopée à une concentration de 250 ng/l à partir d'une solution mélange pour laquelle les pesticides sont à une concentration de 40 mg/L dans du méthanol.

La solution « stock » est préparée en dopant 6 L d'eau déionisée à une concentration de 40 µg/L pour chaque pesticide.

Afin de maintenir constante la concentration dans le bac, les débits d'entrée de l'eau déionisée et de la solution stock sont fixés respectivement à 32 mL/mn et 0,2 mL/mn (Facteur de dilution de 160).

Afin de stabiliser la concentration des analytes dans le milieu d'exposition, le système fonctionne, tout d'abord, pendant 48 h sans les Chemcatcher afin de renouveler au moins trois fois le volume d'eau du bac.

Après la phase de stabilisation, les Chemcatcher sont installés dans le carrousel et le système est mis en route avec une vitesse de rotation de 48 tr/mn. La vitesse moyenne du courant d'eau dans le milieu d'exposition est mesurée à l'aide d'un courantomètre, celle-ci étant égale à 22 cm/s. L'expérience est réalisée sur une période de 15 jours.

Afin de déterminer les cinétiques d'accumulation des analytes dans les Chemcatcher, deux échantillonneurs sont retirés du carrousel à différents intervalles de temps (un échantillonneur par étage) et remplacés par des Chemcatcher vides (sans phase réceptrice ni membrane de diffusion) afin d'assurer le même niveau d'eau et de turbulence dans le bac. Les composés piégés dans les phases réceptrices sont ensuite extraits et analysés par HPLC-MS/MS selon le protocole et méthode décrits précédemment.

Afin de contrôler la concentration des composés dans le bac, des prélèvements d'eau (500 mL) sont réalisés à la surverse du bac à chaque retrait des Chemcatcher du carrousel. Les échantillons d'eau sont extraits par SPE sur cartouche Oasis HLB en suivant le protocole décrit ci-après :

Le pH des échantillons d'eau prélevés dans le bac est ajusté à 8 à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium à 10^{-3} mol/L.

Avant extraction, chaque échantillon d'eau est dopé à une concentration de 250 ng/L d'atrazine d_5 à l'aide d'une solution mère à 0,5 mg/L préparée dans l'acétonitrile. Les cartouches sont préalablement conditionnées par éluions successives de 5 mL d'acétonitrile, de méthanol et d'eau ultra-pure. Après conditionnement, l'échantillon d'eau est percolé au travers des cartouches par aspiration sous vide sur un dispositif Visiprep à un débit de 10 mL/mn. Cette étape est suivie d'une phase de séchage sous vide pendant 1h afin d'éliminer toute trace d'eau sur la cartouche. L'élution des composés se fait sous vide successivement avec 8 ml d'acétonitrile (2 fois 4 mL) à un débit de 3 mL/min. L'éluat est ensuite réduit par évaporation sous léger flux d'azote et transféré dans un flacon de 1,5 ml pour une analyse par HPLC-MS/MS (cf. analyse des extraits des disques).

Les rendements d'extraction des composés dans l'eau déionisée sont évalués pour les cartouches OASIS HLB. Après dopage d'un litre d'eau déionisée à 250 ng/L à l'aide d'une solution mère préparée dans l'acétonitrile et contenant un mélange des composés cibles à une concentration individuelle de 0,5 mg/l et d'une solution d'atrazine d_5 (0,5 mg/L), l'eau est

ensuite traitée et analysée selon le protocole décrit précédemment. Un échantillon témoin a est préparé par un dopage d'eau déionisée à l'atrazine d5 (250 ng/L) afin de vérifier l'absence de toute pollution de l'eau par les composés d'intérêts. Les rendements d'extraction sont présentés dans l'annexe 4.

Afin de déterminer les taux d'échantillonnage des composés étudiés, la calibration des Chemcatcher est faite en deux temps sur deux groupes de molécules distinctes :

La première expérience a ciblé 13 molécules: triazines et métabolites (Atrazine, Simazine, DIA et DEA), phénylurées et métabolites (diuron, isoproturon, linuron, DCPU et DCPMU), chloroacétamides (alachlore, métolachlore, acétochlore) et benzamides (Propyzamide). La durée de la calibration est de 15 jours.

La deuxième expérience a ciblé 8 composés: triazines et métabolites (terbuthylazine et DET), sulfonilurées (Flazasulfuron), phénylamides (Métalaxyle et Oxadixyle), strobilurines (Azoxystrobine), néonicotinoïdes (Imidaclopride) et triazoles (Penconazole). La durée de la calibration est ici de 20 jours.

Le protocole expérimental décrit ci-dessus est appliqué de façon identique aux deux essais de calibration. Les différents intervalles de prélèvement des Chemcatcher et des échantillons d'eau pour les deux expériences de calibration sont résumés Tableau 21.

Tableau 21 : Intervalles de prélèvement des échantillons d'eau et des Chemcatcher durant les 2 expériences de calibration.

Expérience	Date de prélèvements (jour)	Nombre d'échantillons d'eau	Nombre de Chemcatcher
Expérience 1	T ₀	1	0
	2	2	2
	5	2	2
	7	2	2
	9	2	2
	12	2	2
	14	2	2
	15	1	2
<i>Nombre total d'échantillons</i>	-	14	14
Expérience 2	T ₀	1	0
	4	2	2
	7	2	2
	11	2	2
	13	2	2
	15	2	2
	18	2	2
	20	1	2
<i>Nombre total d'échantillons</i>	-	14	14

c. Calibration en milieu non-renouvelé (mode batch)

La méthode de calibration des Chemcatcher en flux continu repose sur un dispositif expérimental difficilement transposable dans tous les laboratoires et qui demande une certaine expertise.

Compte tenu de la lourdeur de la procédure expérimentale liée à la calibration des Chemcatcher à l'échelle pilote en flux continu, la méthode expérimentale d'approche du R_s présentée ci-dessous a pour but principal d'étudier son applicabilité en tant que méthode alternative simple pour le calcul du taux d'échantillonnage.

Dans l'expérience qui suit, la méthode de calibration proposée est plus simple à mettre en œuvre et est basée sur une exposition des échantillonneurs dans un milieu aqueux non-renouvelé. L'approche expérimentale des taux d'échantillonnage des pesticides est déterminée via l'étude des cinétiques de disparition des composés présents initialement dans une phase aqueuse en contact d'un Chemcatcher équipé d'un Empore disque C18 et d'une membrane PES.

Calcul des taux d'échantillonnages (R_s)

Afin de calculer les R_s des composés dans le milieu d'exposition non renouvelé, deux méthodes de calcul des taux d'échantillonnage sont présentées et seront discutées par comparaison avec les R_s obtenus précédemment par la méthode d'échantillonnage en milieu renouvelé (pilote fonctionnant en flux continu).

Méthode 1

Comme indiqué dans la partie bibliographie, différentes barrières de résistance peuvent s'opposer à la diffusion passive des analytes dans l'échantillonneur : la couche limite d'eau, la membrane de diffusion ou l'interface membrane-phase réceptrice. Selon la configuration de l'échantillonneur passif et des propriétés physicochimiques du composé d'intérêt, la diffusion de l'analyte dans l'échantillonneur peut être freinée par la couche limite d'eau et la membrane de diffusion. Dans le cas où le facteur limitant est la couche limite d'eau, alors toute augmentation de la turbulence de l'eau diminue l'épaisseur de cette couche et augmente de fait le taux d'échantillonnage. Ainsi, l'expression du taux d'échantillonnage peut se réduire à la relation suivante :

$$R_s = (D_w/\delta_w) A$$

D_w , δ_w sont respectivement le coefficient de diffusion de l'analyte dans la couche limite d'eau et A l'épaisseur de la couche d'eau et la surface d'échange de l'échantillonneur. Le gain en masse d'analyte (dn/dt) dans l'échantillonneur est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$dn/dt = (D_w/\delta_w) A (C_w - C_{s,w})$$

C_w et $C_{s,w}$ désignent respectivement la concentration de l'analyte dans la phase aqueuse et à l'interface échantillonneur/ phase aqueuse (couche limite d'eau). Pour une période d'échantillonnage éloignée de l'équilibre, $C_{s,w}$ devient négligeable, et donc l'accumulation

dans l'échantillonneur est linéaire et est décrite par une loi cinétique de premier ordre liée à la décroissance de la concentration dans la phase aqueuse. Celle-ci est décrite comme suit :

$$dC_w/dt = (-1/V_w) dn/dt$$

$$dC_w/dt = -(D_w/\delta_w) (A/V_w) C_w - k_d C_w$$

$$dC_w/dt = -(k_{acc} + k_d) C_w$$

k_{acc} et k_d sont des constantes cinétiques de premier ordre (j^{-1}) relatives à la vitesse de décroissance de la concentration des analytes dans la phase aqueuse. La disparition des composés dans la phase aqueuse, liée à des phénomènes de dégradation ou d'adsorption sur les parois du matériel, est décrite par la constante k_d , tandis que la disparition due à une accumulation est décrite par la constante k_{acc} . L'intégration de l'équation différentielle ci-dessus aux bornes limites permet d'exprimer la variation de la concentration des analytes dans la phase en fonction du temps :

$$C_w(t) = C_{w0} \text{Exp}[-(k_{acc} + k_d)t]$$

Avec C_{w0} la concentration initiale de l'analyte dans la phase aqueuse. La combinaison des équations ci-dessus permet d'établir la relation pour calculer le taux d'échantillonnage :

$$R_s = k_{acc} V_w$$

Le suivi de la cinétique de disparition des analytes dans l'eau en présence de l'échantillonneur passif permet de calculer la constante cinétique globale ($k_{acc} + k_d$), à laquelle est ensuite soustraite la valeur du k_d dans le cas de dégradation ou d'adsorption. Connaissant le volume du milieu réactionnel et la constante d'accumulation ainsi déterminée, il est alors possible de calculer le R_s . Cette méthode de calcul a été utilisée dans différentes études concernant la calibration du POCIS en milieu non renouvelé pour la détermination des R_s de composés pharmaceutiques, de détergents et autres composés (Bartelt-Hunt et al, 2011; Li et al, 2010 ; MacLeod et al, 2007).

Ainsi, afin de calculer le R_s , connaissant le volume de la phase aqueuse (V_w), les constantes cinétiques sont déterminées dans la zone linéaire de décroissance des concentrations dans la phase aqueuse ($R_s = k_{acc} V_w$).

Méthode 2

La relation ci-dessous rappelle l'expression du R_s pour le modèle d'échantillonnage passif :

$$R_s = k_e V_s K_{s/w}$$

Avec k_e (j^{-1}) la constante cinétique d'échange de masse dans l'échantillonneur, V_s (L) le volume de la phase réceptrice de l'échantillonneur, $K_{s/w}$ la constante de partage de

l'analyte entre la phase réceptrice et la phase aqueuse constituant le milieu d'échantillonnage, et enfin R_s (L/j) le taux d'échantillonnage.

Dans cette méthode, on propose de déterminer le R_s en calculant les différents termes V_s , $K_{s/w}$ et k_e .

Calcul de k_e

Si les conditions d'échange sont isotropiques au sein d'un échantillonneur, l'accumulation et la désorption d'un composé sont alors régis par la même loi cinétique, et la cinétique d'échanges de masse est décrite par la constante de 1^{er} ordre k_e . On suppose ici l'existence d'échanges isotropiques, et on assimile les constantes cinétiques d'accumulation (k_{acc}), déterminées à partir de la zone linéaire de la cinétique de décroissance des concentrations en phase aqueuse, à la constante d'échange k_e .

Calcul de $K_{s/w}$ et V_s

La constante de partage $K_{s/w}$ est définie comme le rapport des concentrations de l'analyte au point d'équilibre dans l'échantillonneur (C_s^{eq}) et la phase aqueuse (C_w^{eq}) :

$$K_{s/w} = C_s^{eq} / C_w^{eq} = (V_w/V_s) \cdot [(C_{w0} - C_w^{eq})/C_w^{eq}]$$

C_{w0} et C_w^{eq} sont respectivement les concentrations dans la phase aqueuse de l'analyte à l'état initial et au point d'équilibre. V_w et V_s représentent les volumes de la phase aqueuse et de la phase réceptrice. Le calcul du volume de la phase réceptrice, ici l'Empore disque C18, est basé sur la méthode décrite par différents auteurs (Vrana et al, 2005; Green et al, 2000; Verhaar et al, 1995). L'Empore disque C18 est, en effet, un disque constitué d'une phase de rétention déposée sur un support de microfibrilles à base de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Celle-ci ne joue aucun rôle d'interaction avec les analytes. La phase de rétention, constituée de particules de silice greffées de groupements octadécyls, représente 90% du poids du disque. La fraction de carbone organique dans la phase de silice greffée est estimée à environ 17% en masse (Verhaar et al, 1995). En reliant la densité des groupements octadécyls à celle de l'octadécane, on peut calculer, à partir de la masse du disque, un volume de phase de rétention associé à celui de la phase organique de l'Empore disque C18. Le calcul du volume est ainsi résumé par l'équation ci-dessous :

$$V_{C18} = [(Masse \text{ du disque}) \cdot (\% \text{ Phase Si-C18}) \cdot (\% \text{ Phase C18})] / \text{densité octadécane}$$

% Phase Si-C18 : Pourcentage du poids de la phase de silice greffée (90%).

% Phase C18 : Pourcentage en masse du carbone organique dans la silice greffée.

Densité octadécane : 0,78 g/mL.

Un volume moyen de la phase réceptrice a été calculé en pesant les 20 Empores disques C18 contenu dans le lot des disques utilisés. La masse moyenne obtenue en mg est de 552 ± 12 (n=20). Le volume moyen de la phase de rétention obtenu en μL est de $108,2 \pm 2,4$ (n=20). Le volume moyen de phase calculée ci-dessus sera utilisé pour la détermination du R_s .

Description de l'expérience

Le Chemcatcher (C18/PES) est plongé (face vers le bas) dans un bécher contenant 1,5 L d'eau à une concentration de 70 µg/L pour chaque composé. Le Chemcatcher, attaché sur l'axe de rotation d'un moteur, effectue des mouvements de rotation dans l'eau à une vitesse de 40 tr/mn (Figure 27). L'expérience est réalisée en triplicat. Un bécher témoin constitué d'une eau dopée dans laquelle est plongée un Chemcatcher vide (sans phase réceptrice ni membrane de diffusion) permet de suivre la stabilité de la concentration des composés en phase aqueuse. L'expérience est réalisée dans une chambre thermostatée (20°C) et à l'abri de la lumière afin d'éviter toute photodégradation des composés.

Le suivi de l'évolution de la concentration des pesticides en phase aqueuse est réalisé par prélèvement de 150 µL d'eau à différents intervalles de temps suivi d'une analyse directe par HPLC-MS/MS. L'expérience est réalisée sur une période de 24 jours afin d'atteindre une phase d'équilibre thermodynamique. Pour des raisons d'accès au laboratoire, aucun prélèvement n'a pu être fait entre le 15^{ème} et le 23^{ème} jour.



Figure 27 : Montage pour la calibration des Chemcatcher en milieu non renouvelé.

III.2 : Calibration des POCIS en laboratoire

a. Calibration échelle pilote en flux continu

La calibration des POCIS a été faite en flux continu en suivant le même principe que pour la calibration des Chemcatcher. Le montage et la procédure expérimentale diffèrent cependant sur quelques points notamment le type d'eau utilisée, le nombre d'échantillonneurs, la durée de l'expérience et le nombre de composés étudiés. Les pesticides sélectionnés pour cette expérience sont présentés dans le Tableau 22. Ceci concerne 60 pesticides cibles.

Description de l'expérience

Le montage expérimental utilisé pour la calibration des POCIS est décrit Figure 28. Celui-ci est constitué d'un bac en acier inoxydable contenant 100 litres d'eau du robinet. Le bac est équipé d'un carrousel en téflon fixé à un moteur qui permet de réguler la vitesse de rotation. Le carrousel sert de support pour l'exposition des POCIS dans le milieu. L'eau du bac est initialement dopée à l'aide d'une solution concentrée (3,4 mg/L préparée dans l'acétonitrile) pour chaque composé. La concentration ciblée dans le bac est de 1,1 µg/L. Afin de maintenir constantes les concentrations des composés dans le milieu, le bac est approvisionné en continu à l'aide d'une pompe HPLC en eau fortifiée à 1,1 µg/L de chaque composé (préparée dans une cuve en acier contenant 60 litres d'eau). Afin d'assurer un volume d'eau et une concentration constante dans le milieu d'exposition, l'eau est évacuée du bac à l'aide d'une pompe péristaltique. Les débits d'entrée et de sortie d'eau dans le bac sont fixés à 7 mL/mn. Après 48 h de stabilisation, 12 POCIS (POCIS pharmaceutique) sont fixés sur le carrousel et immergés dans l'eau du bac (Figure 28). La vitesse de rotation du carrousel est fixée à 10 tr/mn (0,115 m/s). La durée de l'expérience est de 21 jours.

Afin de déterminer les quantités des analytes accumulées dans les échantillonneurs passifs, trois POCIS sont retirés du carrousel à différents intervalles de temps et un volume de 200 ml d'eau est prélevé en triplicat dans le flux de sortie du tank afin de mesurer la concentration dans l'eau.

Avant extraction, chaque échantillon d'eau est dopé avec 125 ng d'atrazine d_5 (solution à 0,5 mg/L préparée dans l'acétonitrile). Le traitement est ensuite réalisé en suivant un protocole identique à celui utilisé lors de la calibration des Chemcatcher à l'échelle pilote. Après extraction, le volume d'éluat est réduit sous léger flux d'azote à 1,5 ml et transféré dans un flacon 2 mL pour analyse.

Les taux de récupération des pesticides dans l'eau via la cartouche OASIS HLB sont déterminés par dopage d'une eau de source, suivi d'une étape d'extraction et d'analyse par UPLC-MS². Les valeurs des rendements d'extraction obtenues sont présentées en Annexe 5.

L'extraction des composés retenus dans les POCIS nécessite une étape préalable de transfert de la phase adsorbante de l'échantillonneur dans une cartouche SPE vide. La récupération de la phase solide des POCIS ne nécessite pas un démontage des anneaux rigides. La membrane en PES est soigneusement percée sur une face et la phase adsorbante est transférée à l'aide d'une pipette Pasteur et d'eau ultrapure vers la cartouche SPE équipée d'un fritté et placée sur le support d'extraction Visiprep. Après une phase de séchage sous vide de 30 mn, un volume de 75 µL d'une solution d'atrazine d_5 à 0,5 mg/L (préparée dans l'acétonitrile) est rajouté dans la phase HLB qu'on laisse imprégner pendant 1 mn. Un volume 4 mL d'acétonitrile est d'abord ajouté dans la phase adsorbante, qu'on laisse imprégner pendant 30s, ensuite l'élution est faite en appliquant le vide. L'élution sous vide est répétée deux fois avec 3 mL d'acétonitrile.

L'éluat (10 mL) est réduit à un volume de 1 mL par évaporation sous flux d'azote et transféré dans un flacon de 2 mL pour analyse. La cartouche SPE contenant la phase adsorbante du POCIS est séchée à l'étuve à 30°C pendant 24 h et la différence de pesée de la cartouche (avant et après transfert de phase) permet de calculer la masse d'adsorbant contenue dans chaque POCIS.

Les analyses des échantillons d'eau et des extraits POCIS sont réalisées par UPLC-MS/MS. Avant injection, un volume de 50 µL de simazine d_{10} à 2 mg/L (préparé dans l'acétonitrile) est ajouté à chaque échantillon.

Tableau 22 : Pesticides sélectionnés pour l'étude de calibration des POCIS en laboratoire.

Composé	Famille	Classe chimique	LogK _{ow}
Azaconazole	fongicide	azoles	2,3
Azoxystrobine	fongicide	strobilurines	2,5
Bitertanole	fongicide	azoles	4,2
Boscalide	fongicide	amides	3,0
Cyproconazole	fongicide	azoles	2,9
Cyprodynile	fongicide	Anilinopyrimidines	4,0
Diféconazole	fongicide	azoles	4,3
Epoxiconazole	fongicide	azoles	3,4
Fenpropimorphe	fongicide	morpholines	4,9
Flusilazole	fongicide	azoles	3,7
Héxaconazole	fongicide	azoles	3,9
Imazalil	fongicide	azoles	3,8
Métalaxyle	fongicide	amides	1,7
Métconazole	fongicide	azoles	3,9
Penconazole	fongicide	azoles	3,7
Prochloraze	fongicide	azoles	4,1
Propiconazole	fongicide	azoles	3,7
Tébuconazole	fongicide	azoles	3,7
Tétraconazole	fongicide	azoles	3,6
Trifloxystrobine	fongicide	strobilurines	4,5
Acétochlore	herbicide	chloroacétamides	3,0
Alachlore	herbicide	chloroacétamides	3,5
Amétryne	herbicide	triazines	3,0
Atrazine	herbicide	triazines	2,6
Chloroxuron	herbicide	urées	3,7
Chlortoluron	herbicide	urées	2,4
Cyanazine	herbicide	triazines	2,2
Desmétryne	herbicide	triazines	2,4
Diméthénamide	herbicide	amides	2,2
Diuron	herbicide	urées	2,7
Hexazinon	herbicide	triazines	1,9
Composé	Famille	Classe chimique	LogK _{ow}
Imazaméthabenz méthyl	herbicide	azoles	1,7
Isoproturon	herbicide	urées	2,9
Isoxabène	herbicide	amides	3,9
Linuron	herbicide	urées	3,2
Métamitron	herbicide	triazinones	0,8
Métazachlore	herbicide	chloroacétamides	2,1
Méthabenzthiazuron	herbicide	urées	2,6

Métobromuron	herbicide	urées	2,4
Métolachlore	herbicide	chloroacétamides	3,1
Métoxuron	herbicide	urées	1,6
Métribuzine	herbicide	triazinone	1,7
Monolinuron	herbicide	urées	2,3
Monuron	herbicide	urées	1,9
Napropamide	herbicide	amides	3,4
Néburon	herbicide	urées	4,1
Prométryne	herbicide	triazines	3,5
Propanile	herbicide	amides	3,1
Propazine	herbicide	triazines	2,9
Propyzamide	herbicide	amides	3,4
Prosulfocarbe	herbicide	carbammates	4,7
Sébuthylazine	herbicide	triazines	2,6
Simazine	herbicide	triazines	2,2
Terbuthylazine	herbicide	triazines	3,2
Térbutryne	herbicide	triazines	3,7
DEA	herbicide métabolite	triazines métabolite	1,5
DET	herbicide métabolite	triazines métabolite	2,3
DIA	herbicide métabolite	triazines métabolite	1,2
IPU-2CH3	herbicide métabolite	urées métabolite	2,5
IPU-CH3	herbicide métabolite	urées métabolite	2,6

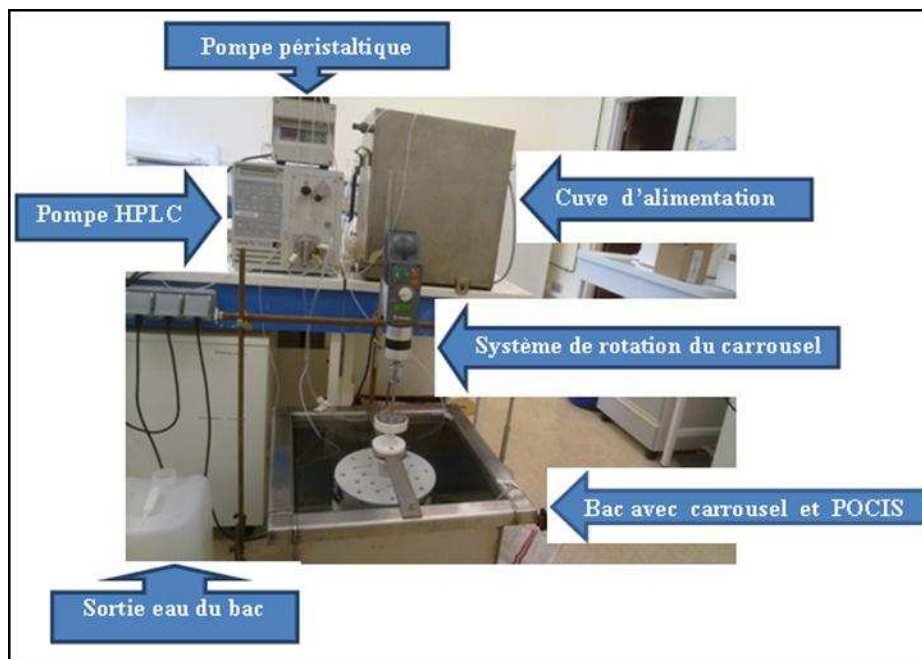


Figure 28 : Pilote en flux continu pour la calibration des POCIS et montage sur carrousel.

IV- VALIDATION IN-SITU

Afin d'évaluer la robustesse des taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire pour les POCIS et les Chemcatcher et leur potentielle application dans le milieu naturel, une étape de validation in-situ est nécessaire. Durant cette étape, les échantillonneurs passifs sont déployés dans un milieu réel pendant une période de temps déterminée. Durant cette période, des prélèvements ponctuels d'eau sont réalisés afin de connaître les concentrations des pesticides cibles sur la période d'exposition. La validation des échantillonneurs passifs résulte de la comparaison des moyennes des concentrations mesurées par les approches classiques sur la période d'exposition à la moyenne des concentrations intégrées par les échantillonneurs passifs. Si la concentration des polluants ne fluctue par trop, une calibration in-situ peut être envisagée afin d'évaluer l'impact des facteurs environnementaux sur les valeurs des R_s et de les comparer à ceux obtenus en laboratoire.

Cette section décrit dans un premier temps, un essai de calibration des POCIS et des Chemcatcher réalisé en conditions réelles dans un canal d'amenée d'eau de surface (eau du Rhône), dans l'objectif de déterminer des taux d'échantillonnage in-situ et d'évaluer l'impact des conditions environnementales sur l'applicabilité des taux d'échantillonnage calculés sous conditions laboratoire.

La seconde partie décrit un exercice d'inter-comparaison de l'applicabilité des échantillonneurs passifs pour le suivi de polluants dans des eaux de surface et les eaux souterraines. Cet exercice a fait intervenir plusieurs laboratoires nationaux et internationaux experts dans la méthode d'échantillonnage passif. Dans cette partie seront décrites les méthodes mises en place dans le suivi des pesticides polaires.

IV.1 : Calibration en eau de surface : Essais canal BRL

a. Description du site expérimental

Afin de réaliser la calibration in-situ, le site expérimental doit répondre à un certain nombre de critères tels que :

- La présence dans le milieu aquatique de pesticides ou de métabolites correspondant à la liste des composés sélectionnés lors des calibrations en laboratoire,
- La faible variabilité temporelle des concentrations des composés cibles dans l'eau,
- La sécurisation des échantillonneurs contre tout acte de vandalisme ou de détérioration.

Le site d'étude retenu est le canal du Bas-Rhône Languedoc (BRL) ou canal Philippe Lamour (Figure 29). Issu de la Compagnie nationale d'aménagement de la région du Bas-Rhône et du Languedoc, le groupe BRL possède un réseau de canaux à découvert de 140 kilomètres de long et plus de 4000 km de canalisation, permettant l'irrigation des terres agricoles du Gard et de l'Est de l'Hérault (66 000 hectares) et l'alimentation en eau potable du réseau urbain situé entre le Rhône et Montpellier. Un canal d'amenée de 12 km conduit l'eau du Rhône vers la station de pompage Aristide-Dumont à Pichegu, située à l'extrême-sud de la commune de Bellegarde. Le canal Philippe Lamour commence à 20 m en aval de la station Aristide-Dumont. Les volumes d'eau pompés par la station varient selon les saisons et les demandes, notamment agricoles. Tous les canaux artificiels sont de forme trapézoïdale dont les bords et le fond sont bétonnés. La section moyenne du canal d'amenée est de 120 m² avec une profondeur moyenne de 4 m. Les abords du canal sont surveillés et entretenus afin d'éviter toute intrusion de pollution extérieure.

Des enquêtes de suivi de la qualité de l'eau réalisées sur la période de 2004-2009 ont montré la présence d'herbicides, de fongicides et de métabolites, dont certains sont inclus dans la liste des composés sélectionnés dans le cadre de cette thèse.

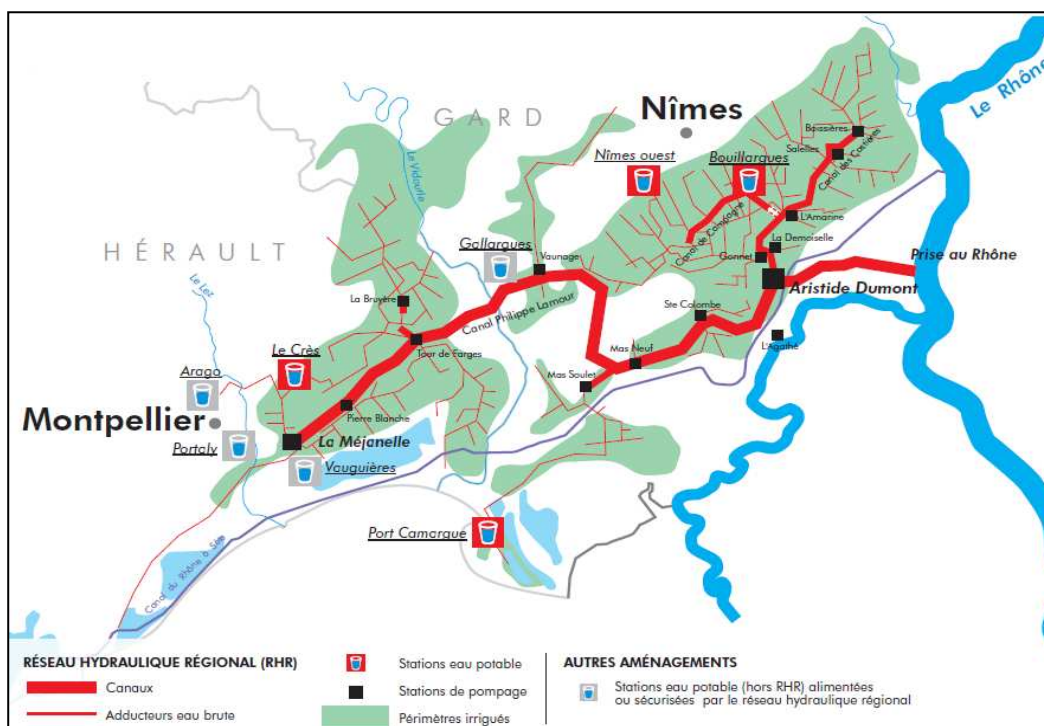


Figure 29 : Réseau de canaux BRL et réseau de distribution de l'eau du Rhône.

b. Démarche expérimentale

La station Aristide-Dumont a été choisie comme site d'exposition des échantillonneurs. La période de déploiement s'échelonne du 20 février au 13 mars 2012, pour une durée totale d'exposition de 21 jours. Douze Chemcatcher et douze POCIS sont répartis en duplicat dans 6 cages distinctes. Chaque cage contient 2 POCIS et 2 Chemcatcher. Ces derniers sont installés au laboratoire dans les cages le jour du déploiement et protégés avec du papier aluminium lors du transport vers le site. Un POCIS et un Chemcatcher sont utilisés comme témoin pour le contrôle de contamination lors du transport, du déploiement et des retraits des échantillonneurs. Les 6 cages sont, au même moment, immergées dans l'eau à une profondeur d'environ 1 m et sont fixées à une barrière de protection placée au bord du canal. Afin de déterminer la cinétique d'accumulation des composés dans les échantillonneurs, un prélèvement des cages est fait à différents intervalles de temps (23 février, 27 février, 1^{er} mars, 5 mars, 8 mars et 12 mars 2012).

Lors de chaque retrait, les POCIS sont rincés avec de l'eau ultrapure et sont ensuite enveloppés dans du papier aluminium et conservés dans une glacière réfrigérante. Les Chemcatcher sont successivement rincés et remplis avec de l'eau ultrapure avant d'être refermés et conservés avec les POCIS. Un prélèvement ponctuel d'un litre d'eau est réalisé en duplicat lors du déploiement à l'aide d'une bouteille en verre ambré. La bouteille est plongée dans l'eau et rincée 3 fois avant prélèvement. Des prélèvements ponctuels d'eau sont également réalisés lors des retraits successifs des cages aux temps T_3 (23 février), T_7 (27 février), T_{10} (1 mars), T_{14} (5 mars), T_{17} (8 mars) et T_{21} (12 mars). Les échantillons d'eau prélevés sont conservés dans la glacière réfrigérante avec les échantillonneurs passifs. Lors

des différentes interventions sur site, des paramètres physico-chimiques sont mesurés dans l'eau (pH, température, conductivité, COD, nitrates, ...) ainsi que la vitesse ponctuelle d'écoulement de l'eau. L'extraction des échantillons d'eau, des POCIS et des Chemcatcher, est réalisée le jour de leur prélèvement et les extraits sont conservés à -20°C. Les analyses sont réalisées par UPLC-MS/MS.

IV.2 : Exercice d'inter-comparaison des échantillonneurs passifs

a. Contexte

Dans le cadre d'une collaboration scientifique entre les laboratoires maîtrisant la technique d'échantillonnage passif, un exercice d'inter comparaison sur les échantillonneurs passifs a été organisé au courant de l'année 2010 par les institutions publiques françaises appartenant au laboratoire de référence français pour la surveillance de l'eau, AQUAREF. Cet exercice d'inter comparaison avait pour objectif d'évaluer le potentiel et l'efficacité des échantillonneurs passifs pour la surveillance, dans le cadre de la DCE, de polluants prioritaires dans les eaux de surface et des zones côtières.

L'échantillonnage passif étant pour l'instant peu utilisé en France par les laboratoires effectuant des analyses de routine, cet exercice a fait appel, à des laboratoires de recherche français et étrangers spécialisés dans la technique d'échantillonnage passif.

Les laboratoires impliqués dans cet exercice d'inter comparaison sont : le BRGM (bureau de recherches géologiques et minières), l'EMA (Ecole des mines d'Alès) mais aussi le Cemagref (Centre d'étude du machinisme agricole et du génie rural des eaux et forêts, Bordeaux, Lyon et Paris), l'IFREMER (Institut Français de recherche pour l'exploitation de la mer, Nantes, Sète et Toulon), LPTC (Laboratoire de physico-toxico-chimie de l'environnement), EDF/LNHE (Laboratoire national d'hydraulique et de l'environnement), le LEESU (Laboratoire eau environnement et systèmes urbains), ALS (Suède), AZTI (Espagne), CEFAS (Angleterre), DELTARES / TNO (Pays-Bas), NLS Environment Agency (Angleterre), LABAQUA (Espagne), MSS (Royaume-Uni), NIVA (Norvège), T.G Masaryk water research institute (République tchèque), UFZ (Allemagne), université de Cagliari (Italie), université de Rhode Island (États-Unis), Water Research Institute (Canada).

L'étude a ciblé 32 composés dont 8 métaux (Cd, Ni, Pb, Zn, Cu, Mn, Co, Cr), 16 hydrocarbures aromatiques polycycliques définis dans la liste des composés prioritaires de l'Agence américaine pour la protection de l'Environnement (EPA), 7 pesticides (acétochlore, S-métolachlore, alachlore, diuron, l'isoproturon, atrazine, simazine) et deux métabolites des triazines, la DIA (déisopropylatrazine) et la DEA (déséthylatrazine).

Les principaux échantillonneurs testés lors de ces essais d'inter-comparaison sont les POCIS, les Chemcatcher, les SPMD, les MESCO et les DGT.

Trois milieux d'exposition ont été retenus pour les essais : le Rhône à Ternay, la Charente à Beillant dans la région Poitou-Charente et l'étang de Thau à Sète en région Languedoc-Roussillon.

Les sites de Beillant et de Thau ont été retenus pour les essais d'inter-comparaison des échantillonneurs passifs pour les pesticides, notamment les Chemcatcher (C18, SDB-XC, SDB-RPS), les POCIS (version pharmaceutiques et pesticides), les MESCO et SR (silicone rode). Pour cet exercice, nous avons déployé des Chemcatcher équipés d'Empore disques C18 et SDB-XC. Les essais sur chaque site ont duré 15 jours, du 27 avril au 18 mai 2010 pour l'étang de Thau et du 27 mai au 10 juin 2010 pour la Charente. La coordination sur le

terrain a été assurée par l'IFREMER (Sète) pour l'étang de Thau et le Cemagref (Bordeaux) pour la Charente.

b. Description des sites et des campagnes d'échantillonnage

Site de Thau

L'étang de Thau est une lagune située dans le département de l'Hérault en Languedoc-Roussillon (Figure 30). La superficie de l'étang est de 75 km² et sa profondeur moyenne est d'environ 4,5 m. Il est relié à la mer Méditerranée par des graus à Marseillan et à Sète.

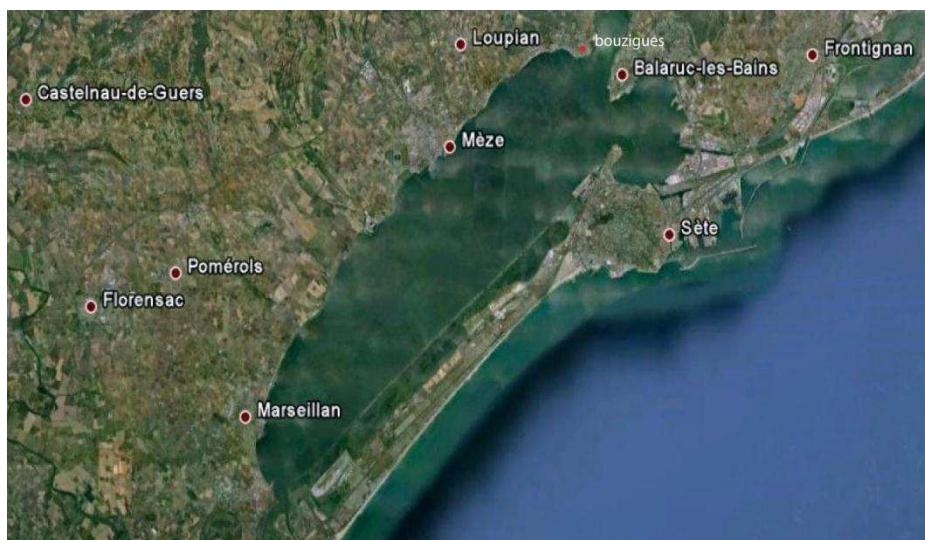


Figure 30 : Localisation de l'étang de Thau

De nombreuses industries sont localisées sur le bassin versant de Thau. Celles-ci sont essentiellement de nature chimique (usines d'engrais, de ciments, raffinerie d'huile) et agroalimentaire, principalement regroupées entre Sète et Balaruc. Les rejets sont soit déviés vers la mer, soit recyclés, soit conduits vers des bassins de rétention. De nombreuses coopératives vinicoles sont aussi présentes dans ce bassin versant. De nombreux villages situés dans le département de l'Hérault sont impliqués dans la production d'huîtres et de moules. L'étang reçoit de façon régulière les eaux de pluie, les eaux de ruissellement et les eaux de la Méditerranée par l'intermédiaire des graus et les eaux de source sous-marine (au large de Balaruc-les Bains), constituant des flux potentiels d'entrée de polluant dans le milieu. L'étang est marqué par la présence de nombreuses structures et de plateformes destinées à la conchyliculture. Une partie du parc est gérée par l'IFREMER qui effectue des contrôles de la qualité du milieu via notamment la méthode de biosurveillance.

Déploiement des échantillonneurs passifs

Les différents échantillonneurs sont fixés dans des cages accrochées à une plateforme à moitié immergée (Figure 31). Les échantillonneurs passifs sont exposés en triplicat dans l'étang et un échantillonneur témoin (non exposé dans l'eau) est utilisé pour un contrôle de contamination.

La durée d'exposition des échantillonneurs dans l'eau est de 15 jours (du 27 avril au 18 mai 2010). Des prélèvements ponctuels d'eau (2 L) sont réalisés à des intervalles de temps réguliers durant la campagne. L'extraction des échantillons d'eau et l'analyse des pesticides ont été réalisées par le LPTC (Bordeaux). Après une extraction sur phase Oasis HLB, l'analyse est effectuée par HPLC-MS/MS. Afin de mieux interpréter les résultats issus des échantillonneurs passifs, certains paramètres physico-chimiques du milieu d'exposition sont suivis durant la campagne (température, pH, conductivité, MES, salinité, oxygène dissout, COD, COT, vitesse du courant).

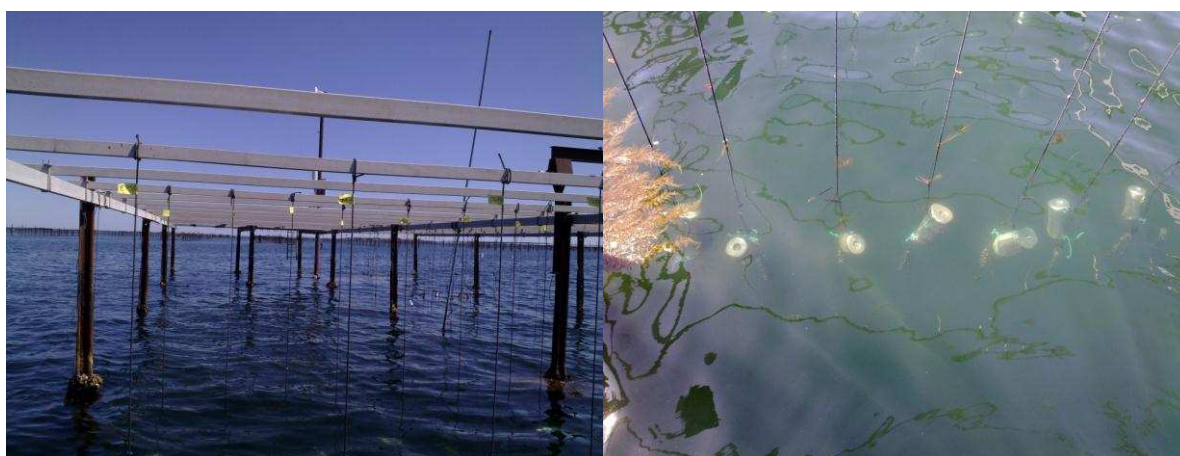


Figure 31 : Plateforme de déploiement situé sur l'étang de Thau (à gauche) et cages contenant les échantillonneurs passifs (à droite).

Site de Beillant

La zone de déploiement des échantillonneurs passifs dans la Charente se situe près de la ville de Beillant en Charente-Maritime. La Charente est un fleuve du bassin aquitain qui prend sa source à Chéronnac dans la Haute-Vienne (Figure 32). Celle-ci traverse les départements de la Vienne, de la Charente et de la Charente-Maritime avant de se jeter dans l'océan Atlantique entre Port-des-Barques et Fouras par un large estuaire. La longueur totale du fleuve est de 381,4 km, dont 224 km concernant le seul département de la Charente. C'est un fleuve avec un rythme d'écoulement assez lent, et un débit moyen de 49 m³/s. L'agriculture est très présente sur le bassin, notamment la culture du maïs, la conchyliculture et la viticulture. Les industries sont principalement agro-alimentaires, mais sont aussi présentes des papeteries, des usines de traitement de surface, des industries chimiques et des distilleries. Des enquêtes effectuées antérieurement sur la Charente ont notamment démontré la présence de pesticides et des métabolites de triazines.

Les échantillonneurs sont exposés en triplicat dans l'eau (installés dans les cages fixées à des bouées) et déployés près d'une berge dans une zone isolée afin d'éviter tout acte de dégradation ou de vandalisme. Un échantillonneur témoin pour chaque configuration de Chemcatcher (non exposé dans l'eau) est utilisé pour un contrôle de contamination.

Des prélèvements ponctuels d'eau (50 ml) sont faits à des intervalles de temps réguliers afin de suivre la concentration des pesticides dans l'eau. Les extractions des échantillons (SPE-HLB) et les analyses (HPLC-MS/MS) ont été réalisées par le Cemagref (Bordeaux). Comme pour le site de Thau, les paramètres physicochimiques du milieu d'exposition sont mesurés régulièrement durant la campagne.

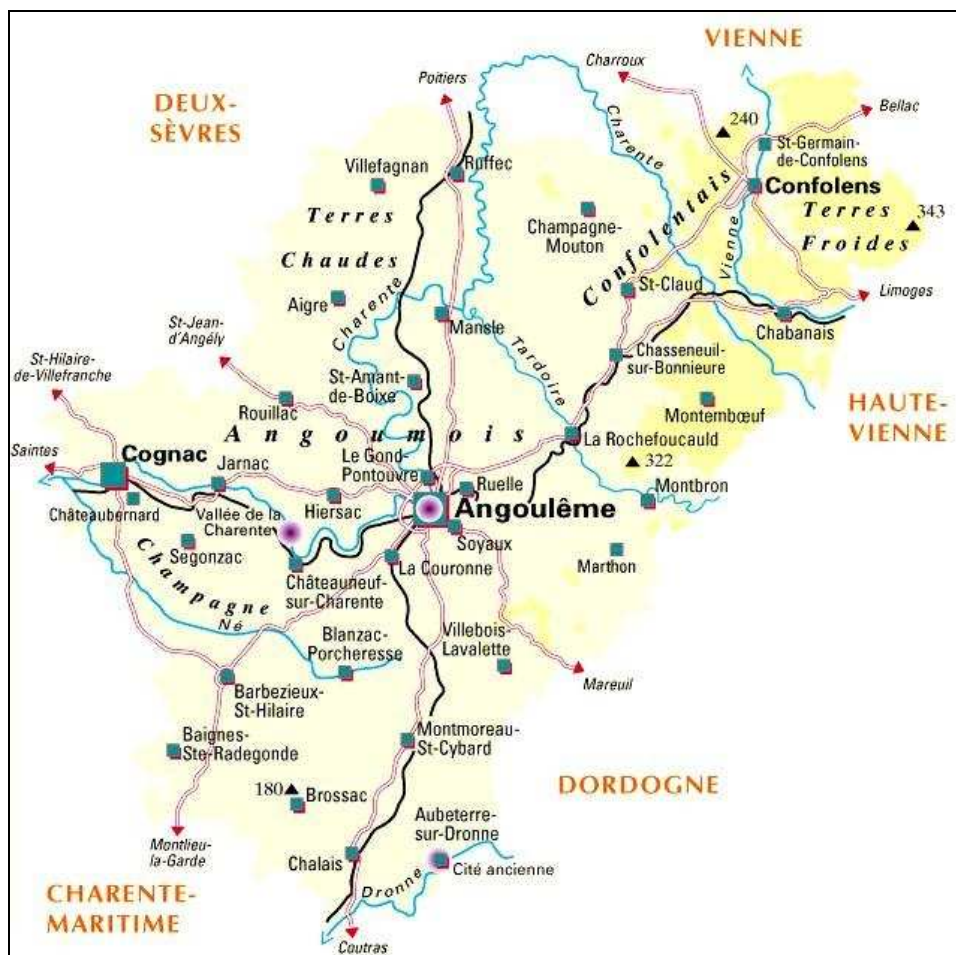


Figure 32 : Réseau hydrographique de la Charente

V- Applications environnementales

V.1 : Diagnostic des cours d'eau : Guyane française (DOM)

Cette application concerne la mise en œuvre des échantillonneurs passifs dans le but de mettre en évidence l'apport des échantillonneurs passifs en tant qu'outil de screening de pesticides, dans une approche de diagnostic des cours d'eau dans un bassin versant de type tropical.

a. Contexte de l'étude

La Guyane est une région monodépartementale, qui s'étend sur une superficie d'environ 84 000 km², Le climat est de type équatorial humide, caractérisé par un régime thermique élevé, avec une température moyenne annuelle de 28°C, et un contraste pluviométrique bien marqué entre la saison sèche et la saison des pluies, avec des valeurs moyennes annuelles variant entre 2000 et 4000 mm.

Il existe 6 bassins versants correspondant aux principaux fleuves : Maroni, Mana, Sinnamary, Comté, Approuague et Oyapock (Figure 33), Les fleuves sont tous orientés vers le Nord et ont une distribution en éventail du Maroni à l'Oyapock. Les bassins versants sont assez allongés et leurs limites sont imprécises en raison du manque de ligne de faite. Le potentiel hydrogéologique de la Guyane, ainsi que la structure et le fonctionnement de ces masses d'eau sont étroitement liés à la géologie et la pédologie du district. La Guyane constitue à elle seule un district hydrographique à part entière, présentant la particularité de ne pas être un bassin versant hydrographique car ses limites Est et Ouest, sont respectivement les fleuves Oyapock et Maroni, assurant également le rôle de frontière avec le Brésil et le Surinam (Figure 33). Le réseau hydrologique est très dense (> 110 000 km) et est caractérisé par 934 masses d'eau de type cours d'eau, une masse d'eau de type plan d'eau et 13 masses d'eau souterraine.

Parmi les activités qui contribuent au développement économique de la Guyane, on compte en premier lieu, la pêche, suivi de l'activité minière aurifère, la production de bois (principale ressource naturelle), l'élevage et l'agriculture. Cette dernière représente une partie non négligeable de l'économie locale (près de 9% du PIB).

En Guyane coexistent deux types d'agriculture:

- une agriculture traditionnelle manuelle, présente sur tout le territoire, plus de 80 % des exploitants la pratiqueraient sur un tiers de la surface agricole utile (SAU),
- une agriculture mécanisée à vocation marchande, située sur la bande littorale.

On compte environ 5400 exploitations agricoles occupant une superficie totale de 20 639 hectares. La plupart des SAU se situe tout le long du littoral guyanais. Il existe toutefois des surfaces agricoles beaucoup plus petites (2 à 5 ha) situées le long des fleuves Maroni et Oyapock. L'agriculture ne représente que 0,3% de l'occupation du sol, et les exploitations agricoles, de tailles modestes, couvrent en moyenne 4,4 ha. Parmi les cultures dominantes, on retrouve : les abattis (culture vivrière) qui se situent principalement sur le fleuve Maroni, sur la côte Ouest et au Nord-Est de la Guyane, aux alentours de Régina ; des vergers qui sont localisés principalement sur le littoral ; des rizicultures qui sont présentes sur la côte Ouest, aux alentours de Mana, dont le village de Javouhey, et la culture maraîchère pratiquée à Cacao et à Mana.

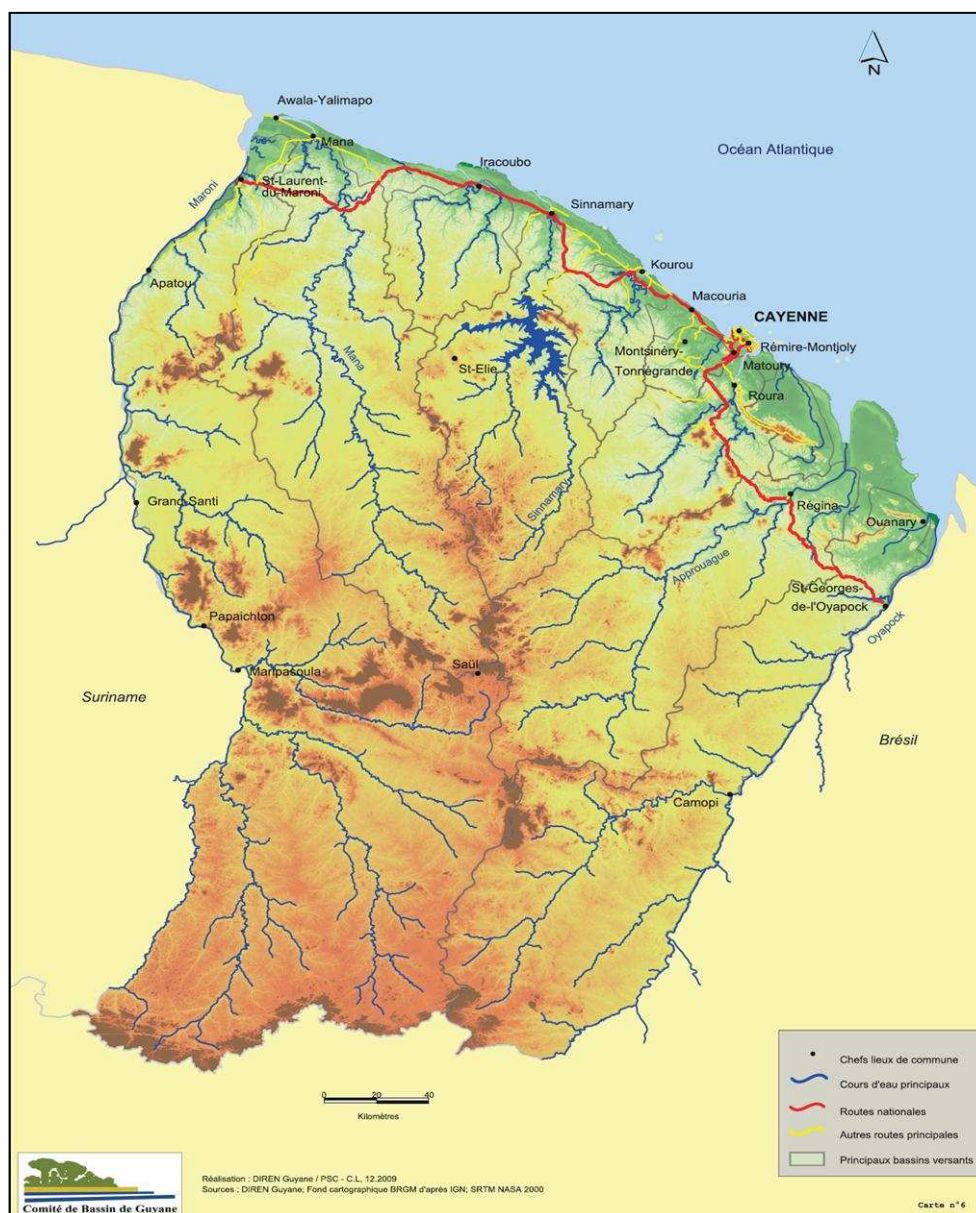


Figure 33 : District hydrographique de la Guyane (CBG, 2009).

Le début des années 90 marque l'apparition de l'agriculture commerciale en Guyane, accompagnée d'un usage de produits phytosanitaires. Leur utilisation est beaucoup moins rigoureuse qu'en métropole, avec des traitements multipliés du fait de plusieurs facteurs : un climat permettant plusieurs cycles de récolte, un sol tropical pauvre et peu épais, entraînant l'épandage de grandes quantités de pesticides, dont une grande partie est remobilisée par le lessivage des sols lors des fortes précipitations, ou encore le manque de formation des agriculteurs aux bonnes pratiques agricoles. Des enquêtes ont montré que parmi les produits utilisés en lutte chimique, la majorité sont des insecticides (53%), des herbicides (29%) et des fongicides (14%) (NBC, 2006). Les actions menées dans le cadre de la réglementation des pesticides se résument en partie par des contrôles chez les agriculteurs dans leurs parcelles agricoles. Cependant, le nombre élevé d'exploitations agricoles de faibles tailles, réparties sur des zones parfois difficilement accessibles, ne permet pas de connaître avec précision les pesticides utilisés. En Guyane, les données sur les pesticides sont fragmentaires. Par ailleurs, la proximité du Brésil et du Surinam permet un approvisionnement bon marché en pesticides pour les agriculteurs guyanais, des pesticides parfois non-autorisés par l'UE, et bien souvent non-contrôlés par les autorités autochtones.

responsables du marché de l'importation (NBC 2006). Par conséquent, il est difficile d'avoir une vision globale de la situation. Cette agriculture disséminée dans l'immense territoire guyanais ne peut être comparée à l'agriculture intensive de métropole.

L'usage abusif de fertilisants et de produits phytosanitaires, 2 à 3 fois la dose recommandée, et souvent l'emploi de produits non adaptés, entraîne, dans les zones à forte concentration de maraîchages, d'importantes pollutions par les pesticides (ORSG, 2010). La production de l'eau potable en Guyane provient essentiellement de prélèvements effectués dans les eaux de surface, et dessert 85 % de la population. La majorité de ces ouvrages est située sur des communes du littoral, dont une grande partie est marquée par la présence d'exploitations agricoles. L'ensemble des communes du littoral représente 95 % de ces prélèvements (CBG, 2009). Concernant le captage d'eau souterraine, il est réalisé à partir d'ouvrages disposés essentiellement le long des fleuves Maroni et Oyapock.

Dans le cadre de la DCE, des réseaux de contrôle de surveillance de la qualité des ressources en eau sont progressivement mis en place en Guyane depuis l'année 2007. Ils sont aujourd'hui composés de 53 stations réparties sur les criques et fleuves, afin d'assurer un suivi le plus pertinent possible des 110 000 km de cours d'eau (Office de l'eau de la Guyane, 2011). Parmi elles, 7 stations, situées dans des zones agricoles, permettent un suivi des teneurs en produits phytosanitaires, mais le nombre d'analyses réalisées annuellement est fonction de l'importance de la population desservie. Des produits phytosanitaires sont retrouvés dans de nombreuses eaux de surface de Guyane (Office de l'eau de la Guyane, 2010, 2011), mais aussi dans les masses d'eau souterraine (Office de l'eau de la Guyane, 2010).

En raison de la complexité du réseau hydrographique extrêmement dense, les mesures de pesticides dans les cours d'eau ne représentent qu'une image réduite de la présence de ces polluants, car elles sont limitées aux points de prélèvements situés sur les cours d'eau principaux. Les méthodologies de suivi de la qualité des eaux ne sont donc que difficilement transposables pour ce département d'outre-mer.

Très peu d'études de pollution par les produits phytosanitaires ont été effectuées sur les sols et les sous-sols guyanais, très peu d'informations sont donc accessibles concernant le transfert de ces polluants vers les eaux, l'origine des pesticides quantifiés dans les stations de surveillance, et la contribution des affluents tributaires dans le transport des pesticides d'un bassin versant vers les cours principaux. Dans les zones de Cacao et Javouhey, deux zones principales de productions maraîchères, les mesures phytosanitaires ne sont effectuées que deux fois par an, une lors de la saison humide (mois de mai), l'autre en saison sèche (mois d'août).

La complexité du réseau hydrographique guyanais extrêmement dense et diffus, la présence de nombreuses parcelles agricoles disséminées et difficilement accessibles, le manque d'informations suffisantes concernant les pesticides utilisés, leur répartition et de leur période d'application sur le territoire, sont autant de problématiques qui concernent ce territoire.

Dans l'optique d'apporter plus d'informations sur l'identité des pesticides potentiellement présents dans les masses d'eaux de surface de la Guyane, et d'évaluer leur répartition dans les masses d'eau, l'objectif ce travail a donc consisté à déployer les échantillonneurs passifs sur des bassins versants potentiellement sensibles aux pesticides, en ciblant notamment des affluents issus de zones agricoles, afin d'apporter des premiers éléments de réponse quant à la présence et/ou dispersion des pesticides.

b. Description des sites

Le secteur de Cacao

Le site de Cacao se situe dans la commune de Roura, localisé sur les rives de la Comté (160 km). Les bassins versant de la Comté (100 km) et de l'Orapu (60 km) forment le bassin total du fleuve qui prend le nom de Mahury. Les cours d'eau de la région connaissent une période d'étiage qui débute généralement fin octobre-début novembre, avec un ressenti de la montée des marais. Le secteur abrite plus d'une centaine d'exploitations, avec des surfaces agricoles allant de 2 à 30 ha (GDON et CFPPA, 2011) et une surface totale cultivée de 2340 ha. Cette zone est principalement destinée à la culture de fruits et légumes.

Le secteur de Javouhey

Le site de Javouhey se situe dans la commune de Mana, dans le nord-ouest du département, au cœur de la vaste plaine littorale. Javouhey se trouve approximativement à 14 km des côtes guyanaises, et se situe en rive gauche de la rivière Acarouany (affluent du fleuve Mana) et à près de 7 km de la crique Coswine. Deux principales criques sont à noter sur le secteur étudié, la Grande Crique, alimentée par un grand bassin versant ($>32\text{km}^2$), et la Crique Populo qui draine un petit bassin versant de l'ordre de $1,3\text{ km}^2$. Le secteur agricole, dans cette région, est essentiellement développé autour des bourgs de Javouhey et d'Acarouany, sur des plateaux érodés de basses altitudes, compris entre quelques mètres et une vingtaine de mètres au maximum. La surface totale utilisée pour l'agriculture est de 3260 ha. A la différence de Cacao, le relief de Javouhey est moins important, et l'agriculture est pratiquée sur des terrains faiblement pentus. L'activité agricole est centrée principalement sur l'horticulture maraîchère, avec une tendance récente à privilégier l'arboriculture au maraîchage (APFFLG, 2011). En résumé, les deux secteurs étudiés ont des spécificités environnementales différentes. Le site de Cacao possède une topographie plus marquée (forts relief), alors que Javouhey est un milieu relativement plat, le sol à Cacao est en majorité argileux avec de fortes teneurs en matière organique, alors qu'il est plutôt à dominante sableuse à Javouhey et très pauvre en matière organique. Le régime des pluies est tout aussi différent entre ces deux zones, le secteur de Cacao reçoit une hauteur de précipitation (plus de 4 m) deux fois supérieure à celle de Javouhey (2m). Il convient aussi de rappeler que ces caractéristiques environnementales sont très différentes de celles rencontrées en métropole.

c. Exposition des échantillonneurs passifs

La mise en place de ces échantillonneurs fait suite à une enquête de terrain réalisée au cours de l'année 2011 en Guyane (RP-60394, BRGM, 2011), ayant pour objectif de localiser des zones pouvant subir une pression de polluants plus importante que d'autres, s'agissant d'exutoire à des zones agricoles, soit plus contraintes par l'utilisation de phytosanitaires, ou bien les types de sols sont plus facilement lessivés. Afin d'apporter plus d'information sur la nature et la distribution des pesticides dans ces milieux, mais aussi pour évaluer la contribution des différents affluents à la pollution des cours d'eau, il a été choisi d'évaluer le potentiel des POCIS comme outil de screening pour cette première phase de campagne d'échantillonnage passif.

Pour chaque site d'étude, 5 échantillonneurs ont été installés selon le positionnement suivant (Figure 34 et Figure 35) :

- un dispositif situé en amont de chaque site, au niveau du cours d'eau principal, afin de détecter les éventuels phytosanitaires qui pourraient être attribués à un rejet extérieur à la zone étudiée,
- un dispositif situé en aval de chaque site étudié, au niveau du cours d'eau principal, afin d'identifier les différents rejets,

- trois dispositifs situés dans les tributaires affluents du cours d'eau principal de chaque site, afin d'évaluer le transit des substances actives par ces affluents,

Les zones d'exposition ainsi définies, leurs installations sur le terrain sont établies selon les critères suivants :

- épaisseur de la tranche d'eau minimale afin que le dispositif soit complètement immergé avec une certaine marge de sécurité;
- mise en place à marée basse, afin de s'assurer de la non-émersion des dispositifs d'échantillonnage lors du temps d'exposition;
- dans les tributaires : mise en place des dispositifs en retrait de toute zone de confluence. Afin d'éviter l'influence du cours d'eau principal. Les échantillonneurs sont installés où sont observés des écoulements d'eau à marée basse (cette influence peut augmenter à marée haute suivant les différents points),
- Dans les cours d'eau principaux, les échantillonneurs situés en amont sont installés au niveau des rives côté commune (côté pression agricole), en amont des tributaires, et en aval des zones agricoles.

Si les dispositifs situés en aval et en amont, respectivement cacP1, javP1 et cacP5, javP4 ont été installés en des lieux où la tranche d'eau atteint plusieurs mètres, les dispositifs situés au niveau des tributaires ont été installés dans environ 50 cm d'eau (marée basse) (Figure 34 et Figure 35) :

Le dispositif javP5 est installé de manière plus éloignée de la confluence entre le tributaire et le cours d'eau principal. Les positions exactes ainsi que les dates de pose et de retrait des différents échantillonneurs sont données dans le Tableau 23.



Figure 34 : Exposition des échantillonneurs POCIS sur le site de Cacao.

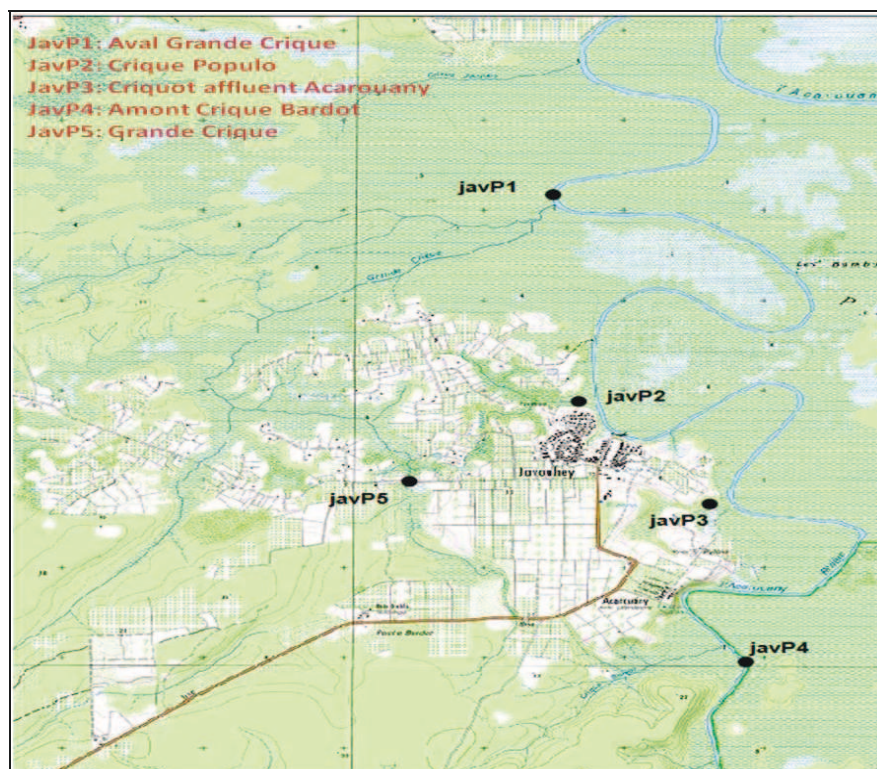


Figure 35 : Exposition des POCIS sur le site de Javouhey.

Tableau 23 : Références des points et des dates d'exposition des POCIS sur les sites de Cacao et de Javouhey.

N° station	Nom du cours d'eau	x	y	Date de pose	Date de retrait des POCIS
cacP1	Aval Crique Ste Anne	338 069	507 118	10/11/2011	30/11/2011
cacP2	Crique Ste Marie	335 900	505 300		
cacP3	Criquot affluent Comté	334 100	504 100		
cacP4	Crique Griffolet	333 827	503 305		
cacP5	Amont Crique Griffolet	333 292	502 837		
javP1	Aval Grande crique	187 574	623 418	09/11/2011	28/11/2011
javP2	Crique Populo	187 700	621 000		
javP3	Criquot affluent Acarouany	188 751	619 874		
javP4	Amont Crique Bardot	188 724	617 674		
javP5	Grande crique	186 462	620 101		

d. Traitement des échantillons et analyses

Le jour du retrait des échantillonneurs POCIS dans le site de Cacao et de Javouhey, des échantillons d'eau (1L) sont prélevés aux différents points d'exposition (10 échantillons d'eau). Ils sont placés avec les POCIS dans des glacières et transportés vers les laboratoires du BRGM.

Les POCIS sont nettoyés et traités selon le protocole décrit dans la partie validation laboratoire (POCIS), tandis que les échantillons d'eau sont tout d'abord filtrés à 0,7 µm (GFF : filtres en fibres de verre) et sont ensuite traités selon le protocole décrit dans la partie validation laboratoire. Les extraits issus des POCIS et des échantillons d'eau sont analysés par UPLC/MS², selon la méthode analytique décrite dans la partie « méthodes instrumentales ».

V.2 : Distribution spatiale et évolution temporelle des pesticides dans la nappe alluviale de l'Ariège.

Cette partie présente une étude d'applicabilité des POCIS pour la surveillance des pesticides dans les eaux souterraines des plaines alluviales de l'Ariège. La mise en œuvre des échantillonneurs passifs de type intégratif pour le suivi des polluants organiques polaires dans les eaux souterraines est à ce jour très limitée et peu étudiée. L'objectif de cette étude est d'évaluer les capacités des POCIS pour le suivi de l'évolution de la pollution des nappes souterraines de l'Ariège par les pesticides.

a. Contexte de l'étude

La plaine de l'Ariège située dans la région Midi-Pyrénées, comprend deux bassins versants respectivement tributaire des rivières Ariège et Hers Vif, séparés par une ligne de partage des eaux de direction générale nord-sud.

A l'échelle du département, le climat de l'Ariège est de type pyrénéen, caractérisé par une pluviosité importante, un enneigement prolongé et des étés souvent chauds et orageux. Le secteur de la plaine alluviale (partie basse du département) bénéficie de conditions plus douces. La pluviométrie est également importante, notamment en hiver et au printemps avec des pluies relativement violentes favorables au lessivage. Ce contexte climatique favorise le régime hydrologique de l'Ariège de type pluvionival, caractérisé par des hautes eaux en milieu de printemps et des basses eaux de juillet à octobre. L'Hers présente un régime pluvial avec des hautes eaux d'hiver et de début de printemps (de décembre à mai).

Dans l'ensemble, le bassin Adour-Garonne est traversé par 120 000 km de cours d'eau d'une longueur supérieur à 1 km, dont les dépôts alluvionnaires constituent des aquifères alluviaux contenant des nappes à surface libre et peu profondes. Les caractéristiques géomorphologiques et pédo-lithologiques des différentes formations alluviales induisent la distinction de différents aquifères, dont l'aquifère alluvial de la vallée de l'Ariège et de l'Hers Vif, qui constituent une ressource importante en eau dans le bassin Adour-Garonne (Figure 36). Dans le cas de la nappe alluviale de l'Ariège et de l'Hers vif, douze unités appartenant au grand ensemble « Bassin Central de Midi-Pyrénées » et au sous-ensemble « Plaines et terrasses alluviales (Quaternaire) » sont identifiées.

Concernant ce travail de thèse, l'accent sera porté sur l'aquifère des alluvions de la basse terrasse et de la basse plaine (Figure 37).

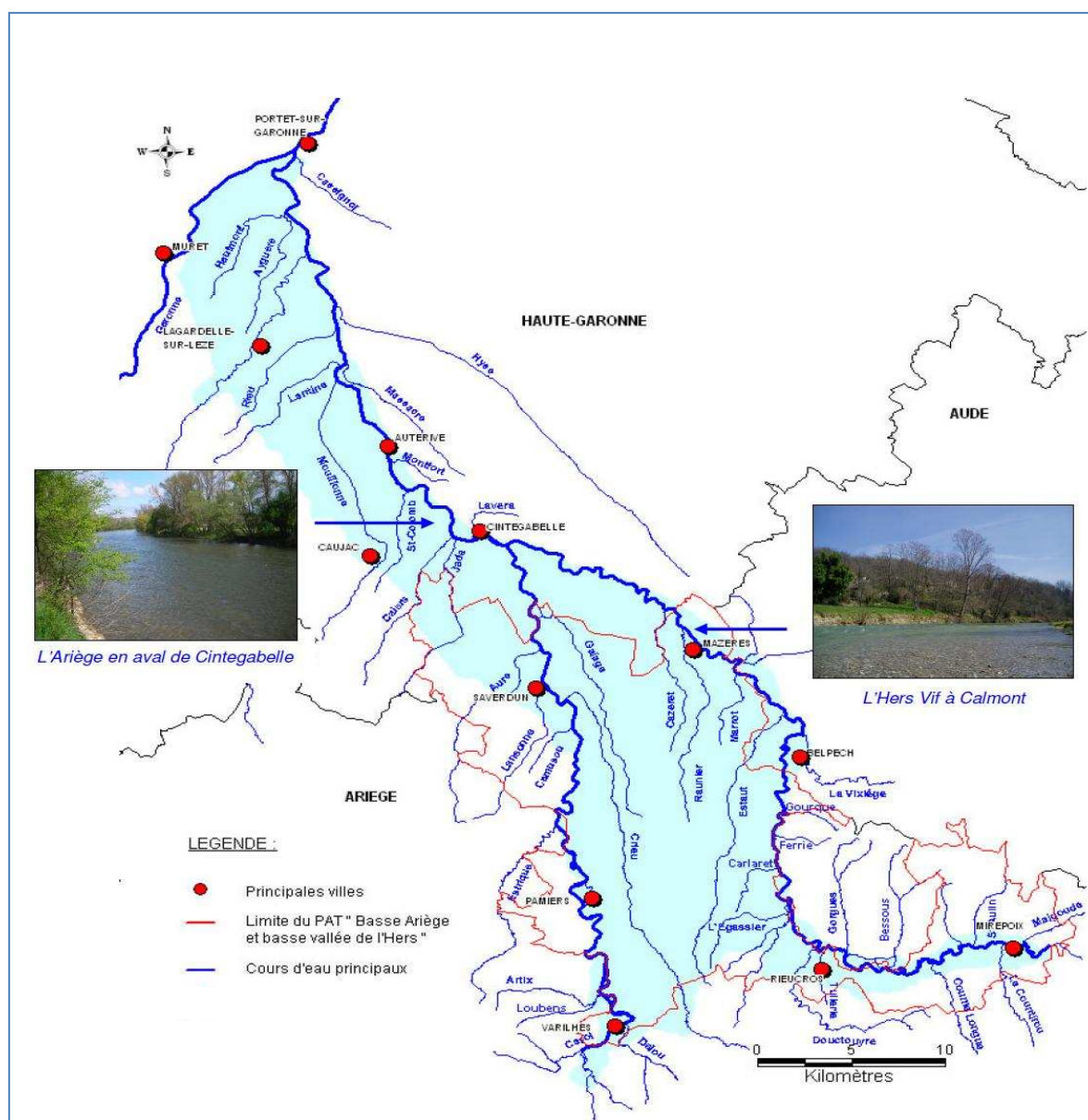


Figure 36 : Bassins versant de l'Ariège et de l'Hers Vif dans la région Midi-Pyrénées.

Les niveaux aquifères des alluvions de l'Ariège sont constitués par les graviers grossiers et les lentilles sableuses perméables de la basse terrasse épais de 5 à 6 mètres, et par ceux de la basse plaine dont l'épaisseur varie de 5 à 16 mètres. Ils sont surmontés d'une couverture de 0,5 à 2 m de limons argileux récents, dus aux dépôts formés lors des crues.

Les dépôts de la plaine alluviale de l'Hers Vif sont essentiellement formés de sables et de quelques graviers surmontés, comme pour l'Ariège, et de limons argileux récents.

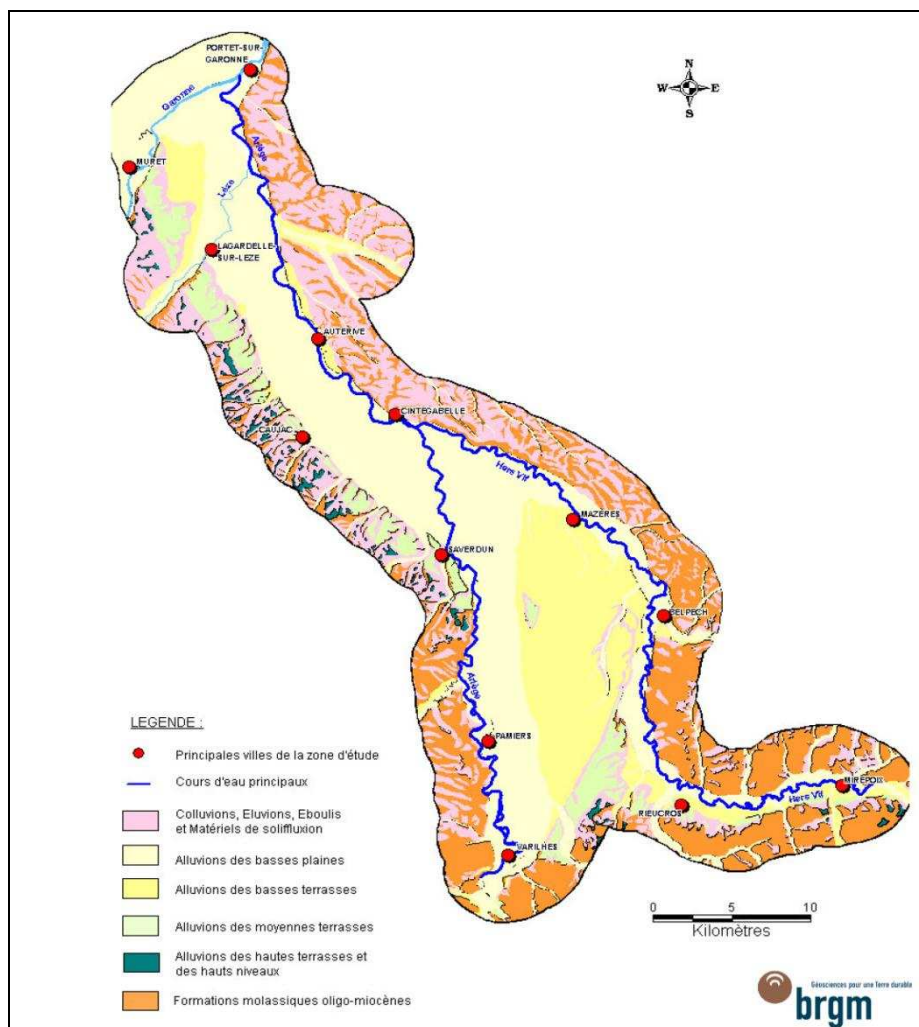


Figure 37 : Formations géologiques du bassin versant de l'Ariège et de l'Hers Vif.

Ces alluvions sablo-graveleuses de la basse terrasse et de la basse plaine contiennent une nappe libre continue en relation hydraulique directe avec l'Ariège et l'Hers Vif. En effet, la basse terrasse est une terrasse emboîtée induisant une continuité hydraulique avec la basse plaine. Cette nappe soutient le débit de l'Ariège et de l'Hers Vif en l'alimentant durant une grande partie de l'année, notamment en période estivale. L'alimentation de la nappe est assujettie aux apports pluviométriques et dans une moindre mesure au déversement des nappes des terrasses sus-jacentes. De ce fait, le potentiel de recharge du système est particulièrement sensible aux variations climatiques annuelles. Les oscillations de cette nappe sont importantes et les basses eaux très marquées en fin d'été et en automne. La recharge du réservoir alluvial de l'Ariège est principalement assurée par l'infiltration des eaux de pluie.

Contexte agricole et problématique

Le territoire Ariégeois se caractérise par la présence d'un espace naturel principalement non-cultivable, et donc non-exploité par les agriculteurs. Alors que sur le Midi- Pyrénées, 50% de la surface régionale est occupée par des exploitations agricoles, ce taux n'est que de 27 % en Ariège, soit une SAU égale à 132 110 hectares. Une surface répartie en 2660 exploitations en 2010, avec en moyenne de 50 ha de SAU. La plaine et quelques vallées d'Ariège sont couvertes de cultures, tandis que les coteaux permettent principalement l'élevage. L'agriculture n'occupe qu'une part restreinte des terres. En effet, la majorité des exploitations (72%) est orientée vers l'élevage herbivore qui occupe 79% de la SAU (contre

28% dans la région). Parmi les cultures dominantes, le maïs-semence occupe une place particulièrement importante notamment dans la plaine Ariègeoise. Celle-ci est très marquée par la présence de parcelles céréalières avec la culture du maïs et du tournesol.

Ces dernières années, l'activité agricole de la plaine rencontre de nouvelles contraintes en relation avec les besoins en eau. En effet, il est constaté que les eaux de la nappe alluviale de l'Ariège et de ses affluents sont de qualité très peu satisfaisante. Cette dégradation est particulièrement due à la présence dans ces milieux de polluants tels que nitrates et produits phytosanitaires. Un abandon progressif des ouvrages captant cette ressource pour un usage d'alimentation en eau potable est notamment observée. La répartition des pesticides dans les différentes ressources en eau souterraines du bassin versant Ariègeois est peu connue. Les niveaux de contamination par les pesticides à une échelle de temps plus importante ne sont peu voire pas du tout étudiés, limitant les connaissances de la dynamique de ces composés dans les sous-sols.

L'objectif de cette étude consiste à déterminer les performances des échantillonneurs POCIS pour l'évaluation de la distribution spatiale des pesticides dans les aquifères alluvionnaires de l'Ariège, et de définir leurs limites d'applicabilité dans le cadre d'un suivi temporel du niveau de pollution des pesticides dans les eaux souterraines.

b. Description des sites d'étude

La zone d'étude est limitée au domaine alluvial des rivières de l'Ariège, entre les communes de Saverdun jusqu'à Pamiers et de l'Hers Vif, entre les communes de Mazeres et Rieucros (Figure 38).

Le secteur d'étude se caractérise par la présence d'un réseau régional de mesures de produits phytosanitaires qui assure à travers différents ouvrages (points de mesure et de contrôle) une surveillance homogène des teneurs en pesticides dans les nappes de la région.

Dans le cadre de la thèse, l'étude de la distribution spatiale des pesticides a été réalisée en sélectionnant cinq points de mesure. Ceux-ci correspondent à des ouvrages piézométriques de contrôle répartis sur des zones potentiellement polluées par les produits phytosanitaires. La Figure 38 représente la répartition de points sélectionnés pour les campagnes d'échantillonnage.

Afin d'étudier l'évolution temporelle des pesticides dans les points d'eau sélectionnés, cinq campagnes d'échantillonnage passif ont été réalisées. La première campagne a eu lieu au mois de mai 2012, et quatre autres campagnes successives ont eu lieu de début juin à début octobre 2012. Le retrait des échantillonneurs POCIS de la campagne « n » correspond au jour de pose des échantillonneurs de la campagne « n+1 ».

Les périodes d'exposition des POCIS pour les 5 points d'eau suivis au cours des cinq campagnes d'échantillonnage sont résumées dans le Tableau 24.

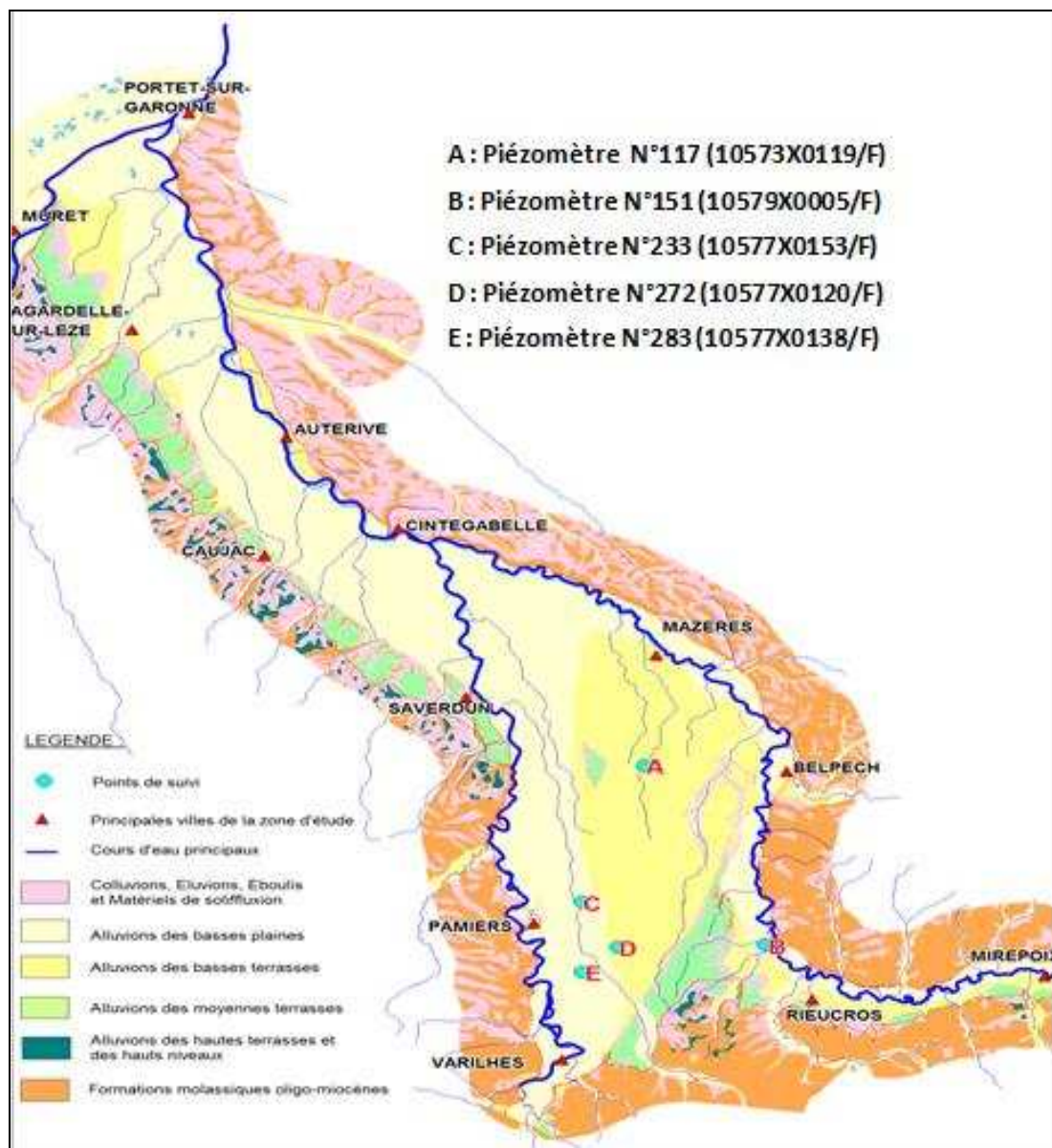


Figure 38 : Points d'exposition des échantillonneurs POCIS sur le site de l'Ariège.

c. Exposition des échantillonneurs

L'exposition des POCIS est réalisée grâce à une chaîne en acier inoxydable qui sert de point de fixation des échantillonneurs. Dans chaque point d'eau, les POCIS sont déployés à mi-hauteur d'eau. Le faible diamètre des piézomètres ne permettait pas d'exposer les POCIS en plusieurs réplicats, par conséquent, chaque piézomètre est représenté par un seul échantillonneur.

Pour le piézomètre D, les POCIS ont été déployés individuellement à trois profondeurs distinctes (-10m, -16m et -20 m). La hauteur de la colonne d'eau associée à ce point de mesure permet d'évaluer l'existence d'une éventuelle stratification des pesticides, et de déterminer la capacité du POCIS à étudier le comportement des différents polluants lors de leur transfert dans les différentes couches du sous-sol alluvionnaire constituant la basse plaine de l'Ariège. En effet, dans un milieu peu agité ou stratifié comme c'est souvent le cas des eaux souterraines, le déploiement à différentes profondeurs permet de façon

relativement simple d'accéder à la répartition verticale de concentration des pesticides. Cette application a notamment pour but de caractériser la masse d'eau à différents niveaux de profondeur.

A chaque nouveau déploiement, des échantillons ponctuels (1L) d'eau sont prélevés à l'aide d'une pompe munie d'un tuyau en PVC. Ces échantillons d'eau servent de référence indicative du niveau de pollution des nappes en pesticide aux différentes campagnes. Ainsi, chaque campagne sera représentée par deux échantillons d'eau, correspondant au niveau de pollution dans l'eau au début et à la fin de chaque période d'exposition.

d. Traitement des échantillons et analyses

Après retrait des échantillonneurs POCIS, ils sont placés avec les échantillons d'eau prélevés, dans une enceinte frigorifique et transportés vers le laboratoire. Les échantillons d'eau et les POCIS sont ensuite traités selon les protocoles décrits dans la partie validation laboratoire (calibration des POCIS). Les extraits des échantillons d'eau et des POCIS sont ensuite analysés par UPLC/MS² selon la méthode analytique décrite dans la partie « méthodes instrumentales ».

Tableau 24 : Dates de déploiement par site.

Période d'exposition des POCIS			Mai	Juin	Juillet	Aout	Septembre
Point de mesure	A	Déploiement	09/05/2012	06/06/2012	03/07/2012	01/08/2012	05/09/2012
		Retrait	06/06/2012	03/07/2012	01/08/2012	05/09/2012	02/10/2012
	B	Déploiement	10/05/2012	06/06/2012	04/07/2012	01/08/2012	05/09/2012
		Retrait	06/06/2012	04/07/2012	01/08/2012	05/09/2012	03/10/2012
	C	Déploiement	11/05/2012	05/06/2012	04/07/2012	01/08/2012	04/09/2012
		Retrait	05/06/2012	04/07/2012	01/08/2012	04/09/2012	02/10/2012
	D	Déploiement	10/05/2012	05/06/2012	03/07/2012	01/08/2012	04/09/2012
		Retrait	05/06/2012	03/07/2012	01/08/2012	04/09/2012	02/10/2012
	E	Déploiement	11/05/2012	05/06/2012	04/07/2012	01/08/2012	04/09/2012
		Retrait	05/06/2012	04/07/2012	01/08/2012	04/09/2012	02/10/2012

V.3 : Distribution spatiale des pesticides dans le Lez

Cette partie présente une étude d'applicabilité des POCIS et des Chemcatcher dans le cadre de la surveillance des pesticides dans les ressources en eau du bassin versant du Lez.

a. Contexte de l'étude

Le Lez est une rivière côtière située dans le département de l'Hérault. Le bassin versant du Lez est un sous bassin qui fait partie du bassin versant Lez-Mosson. Ce dernier couvre une superficie totale de 746 km², dont le sous bassin du Lez à l'est (536 km²) et le sous bassin de la Mosson à l'ouest (Figure 39). Selon ses caractéristiques géologiques, le bassin Lez-Mosson se découpe en trois grandes zones :

- Une zone au nord avec la partie méridionale des Causses, composée de calcaires et de marnes de l'ère secondaire.
- Une zone centrale constituée de plaines d'effondrement oligocène (calcaires et conglomérats), intercalées dans des calcaires lacustres éocène et le pli de Montpellier (miocène).

- Une zone au sud représentée par le bassin mio-pliocène de Montpellier (calcaires et conglomérats).

Des bas-reliefs se distinguent sur la moitié nord du bassin, représentés par les vallons et les plateaux des Garrigues nord montpelliéraines (50-250m). Cet ensemble de bas-reliefs se poursuit à l'ouest par le Causse d'Aumelas qui sépare le bassin de la vallée de l'Hérault. Les terrains sont de nature marno-calcaire tertiaires et calcaire Jurassique. Le socle calcaire jurassique correspond à un vaste ensemble karstifié qui constitue un aquifère souterrain très important.

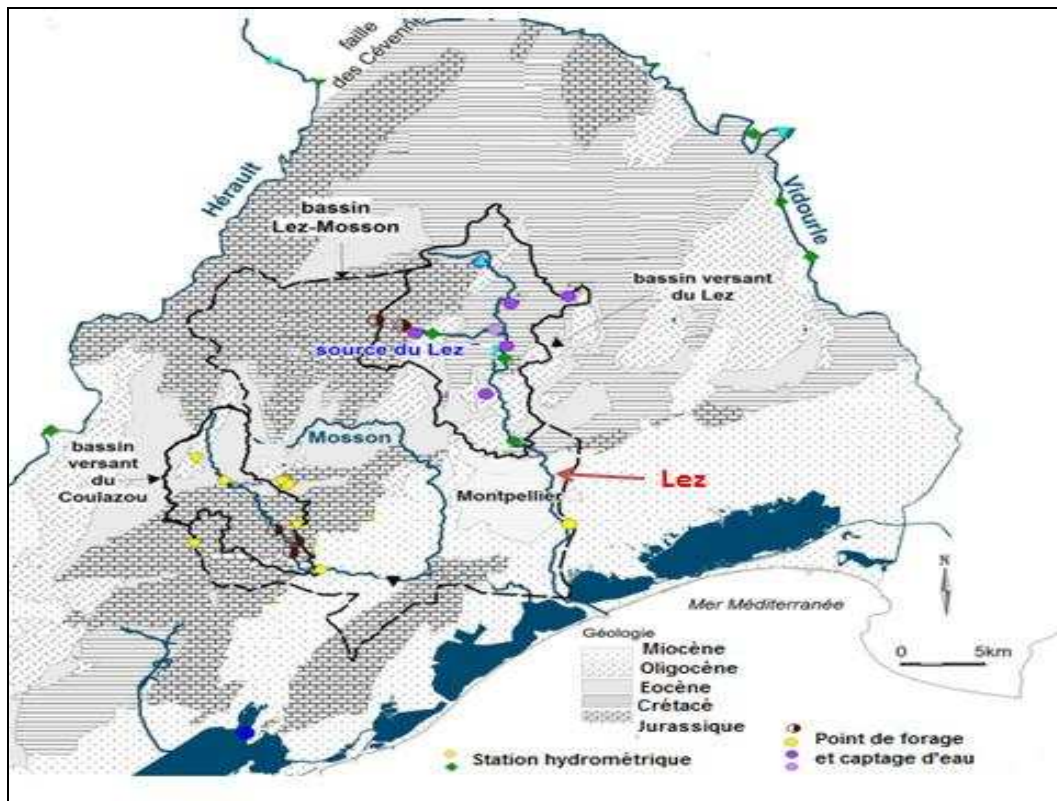


Figure 39 : Carte hydrogéologique simplifiée du bassin versant Lez-Mosson.

Ainsi, selon ses caractéristiques physiques, on retrouve deux types de réseaux hydrographiques sur les bassins du Lez et de la Mosson : dans la partie amont, un réseau de type karstique, avec des écoulements souterrains, des vallées encaissées dans le substrat calcaire et des exurgences karstiques qui produisent des cours d'eau à débit soutenu, dont le Lez, et la partie aval qui se caractérise par une diminution de la pente, un élargissement du lit et de la plaine alluviale. Les cours d'eau sont alimentés par le ruissèlement, mais aussi par l'infiltration des eaux de pluies dans les terrains jurassiques et crétacés (Figure 39).

Ce bassin est sous l'influence d'un climat tempéré chaud et sec en été, et doux et humide en hiver. Les pluies sont donc très rares voire inexistantes en été, et maximales en automne et au printemps. La particularité du bassin versant du Lez est que la source du Lez se trouve quasiment au centre de son territoire. Sa vallée débute au Nord par le ruisseau de Peyrolle, qui devient ensuite le ruisseau de Terrieu en amont de Saint-Mathieu-de-Trévières. Il reçoit ensuite le ruisseau du Lirou en rive droite. En période d'étiage, l'assèchement des affluents est quasi-continu jusqu'à la zone sous influence des eaux du Lez. C'est juste en amont de Prades-le-Lez que le Lez surgit depuis sa résurgence, pour former le fleuve du même nom.

Le Lez parcourt ensuite une distance de 28,5 km avant de se jeter dans la mer méditerranée (Figure 40).

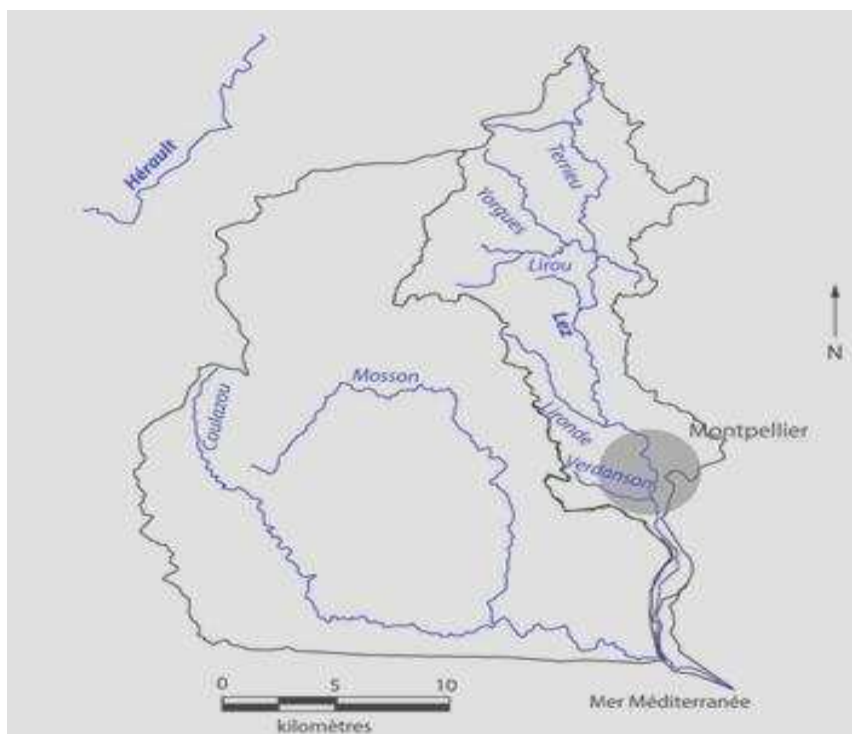


Figure 40 : Réseau hydrographique du bassin versant Lez-Mosson.

Le secteur agricole constitue une part importante de l'économie du bassin, notamment une activité vinicole fortement développée. Les vignes s'étendent depuis les abords des bas-reliefs jusqu'au cordon littoral, alors que les autres productions agricoles (céréalières, fruitières, légumières,...) sont implantées aux abords des cours d'eau. Du point de vue de l'occupation des sols, les forêts et les garrigues se retrouvent sur des formations calcaires, alors que les vignes et les autres cultures sont présentes sur différentes formations (alluvions, conglomérats, colluvions et calcaires argileux).

La Source du Lez est la principale résurgence du vaste ensemble karstique sous-jacent aux garrigues nord montpelliéraines (Figure 40, Figure 41). Depuis sa source jusqu'à son entrée sur la commune de Montpellier, le fleuve chemine dans un environnement majoritairement agricole, longé par une ripisylve étroite, continue et dense. Sa pente d'écoulement moyenne est de 3 ‰, pour une largeur moyenne de 10-15 m. Le régime d'écoulement naturel du Lez est régulé à plusieurs niveaux :

D'une part, un débit réservé de la source du Lez : le régime naturel de la source du Lez est modifié par un captage d'eau dans l'aquifère karstique alimentant la résurgence (Figure 41, Figure 42). Le captage est assorti d'un débit réservé moyen de 160 l/s restitué en aval de la vasque de l'exutoire qui alimente le Lez (Figure 42).



Figure 41 : Débordement de la vasque de la source du Lez.



Figure 42 : Déversoir et canal de restitution du débit réservé dans le Lez à 300 m en aval de la source.

D'autre part, le Lez bénéficie d'un soutien d'étiage estival apporté par le canal du Bas-Rhône Languedoc (BRL). Ce soutien est assuré pendant la période de basses eaux pour améliorer la capacité d'autoépuration du fleuve et maintenir l'équilibre du milieu naturel. Différents points d'injection sont répartis d'amont en aval du fleuve avec une possibilité de modulation

des débits en fonction des besoins. Le transit de l'eau du Rhône vers le Lez est généralement assuré par des conduits d'eau enterrés (Figure 43).



Figure 43 : Apport d'eau du Rhône dans le Lez au droit de la station Lavalette situé en amont de Montpellier.

Les ressources en eau superficielle et profonde sont largement sollicitées par prélèvement direct ou par captage dans la nappe, et sont destinées à des usages domestiques (alimentation en eau potable, arrosage des jardins, etc.), agricoles (arrosages des cultures), industriels et autres. Plusieurs ressources souterraines sont utilisées pour l'alimentation en eau potable (AEP) du bassin, le plus important étant le système karstique de la source du Lez (commune de Saint-Clément La Rivière), avec un volume annuel pompé d'environ 31,5 millions de m³, dont 80% est destiné à l'usage de la ville de Montpellier.

L'usage des pesticides dans les zones cultivées du bassin versant du Lez peut potentiellement engendrer un problème environnemental, lié non seulement à une pollution des sols, mais aussi à une contamination des ressources en eau souterraine. En effet, les formations pédo-géologiques majeures du bassin versant du Lez présentent des capacités de perméabilité et d'infiltration relativement importantes, les formations alluvionnaires et les calcaires argileux étant les plus aptes à laisser pénétrer l'eau. Ainsi, lors de l'arrosage des cultures ou de précipitations, les pesticides peuvent être entraînés dans les parties profondes du sol jusqu'à l'aquifère. La pollution de l'aquifère du Lez est d'autant plus problématique que cet aquifère est utilisé pour alimenter la partie aval du bassin versant en eau potable.

Dans ce contexte, une évaluation de la vulnérabilité des ressources en eau en termes de pollution par les pesticides dans le bassin versant du Lez a été entreprise par le biais des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher. L'objectif est d'étudier les limites d'applicabilité des échantillonneurs passifs en tant qu'outils d'analyse quantitative pour la surveillance de la qualité des ressources en eau potable et en tant qu'outils d'analyse qualitative pour la détermination des flux de polluants.

b. Description des sites d'étude

Le secteur d'étude est limité entre le nord de la commune de Saint-Clément-de-Rivière, à la source du Lez, et la station de canoë-kayak de Lavalette, dans la commune de Clapiers, à 7 km au nord de Montpellier (Figure 44). Une distance de 8 km sépare les deux extrémités

amont et aval. Sur ce tronçon, le Lez s'écoule vers le sud dans une vallée à fond plat, bordée par des versants aux pentes soutenues, dans une étroite plaine entre les villages de Saint-Clément et Montferrier-sur-Lez sur la rive droite, Prades-le-Lez et Clapiers sur la rive gauche. Dans le tronçon d'étude, le Lez rencontre comme grand affluent, le Lirou (peu anthropisé), et de petits ruisseaux isolés, qui sont généralement à sec en période estivale.

Le Lez reçoit aussi le rejet des eaux urbaines et pluviales (traitées) issues d'une station d'épuration située dans la commune de Saint-Clément de Rivière (Figure 44).



Figure 44 : Délimitation de la zone d'étude dans le Lez.

c. Exposition des échantillonneurs

Lors de la campagne d'échantillonnage, les POCIS et les Chemcatcher ont été déployés au niveau de 4 points (P1, P2, P3, P4) (Figure 45) :

Le point P1 correspond à la source du Lez. Les échantillonneurs ont été déployés à 200 m en aval de la source, dans une station hydrométrique qui restitue en partie l'eau de la source dans le cours d'eau (Figure 46).

Le point P2 à la station de kayak de Lavalette, situé à 8 km en aval de la source, et à 300 m en amont de l'exutoire de l'eau du Canal BRL dans le Lez.

Le point P3 correspond à l'exutoire des eaux du Canal BRL à Lavalette. Les eaux d'apport du Canal BRL arrivent en ce point grâce à une canalisation souterraine, les échantillonneurs ont donc été exposés en amont sur le canal Philippe Lamour (BRL), à la station Pierre Blanche, localisée dans la commune de Mauguio (Figure 47). Le canal BRL étant parfaitement sécurisé, aucune pollution externe ne peut atteindre l'eau du canal. Le point de mesure à la station Pierre Blanche est donc représentatif en termes de qualité de l'apport d'eau dans le Lez à Lavalette.

Le point P4 est situé sur le Lez et à 300 m en aval de l'exutoire de l'eau du Canal BRL à Lavalette. Il permet de mesurer la concentration des pesticides dans le flux d'eau sortant de Lavalette.

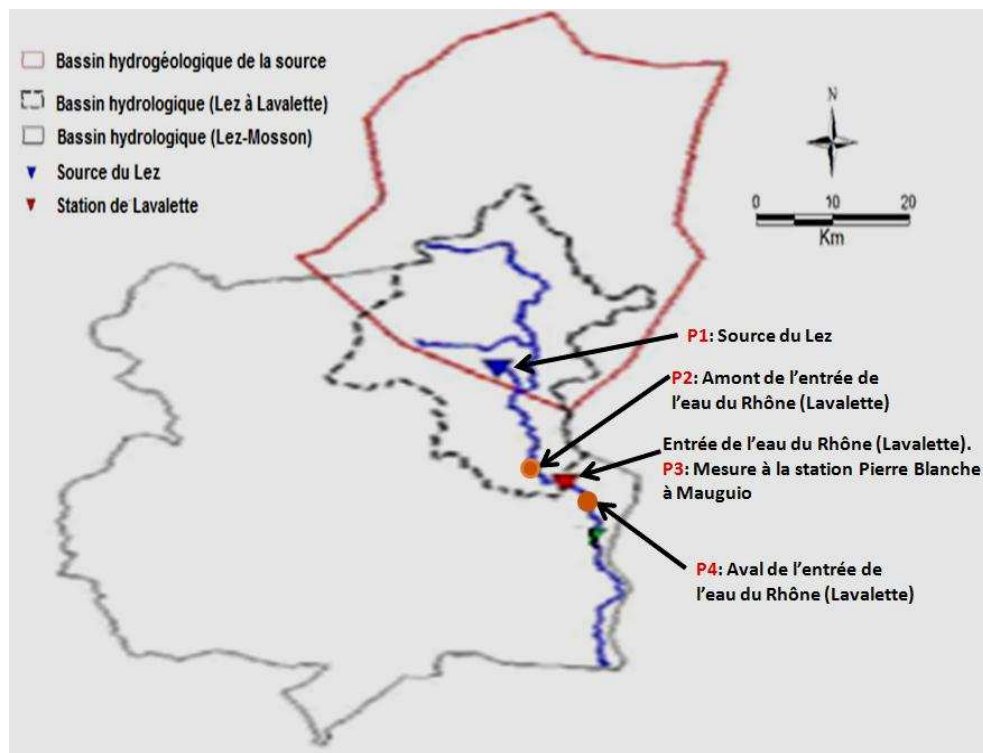


Figure 45 : Points d'exposition des échantillonneurs passifs.

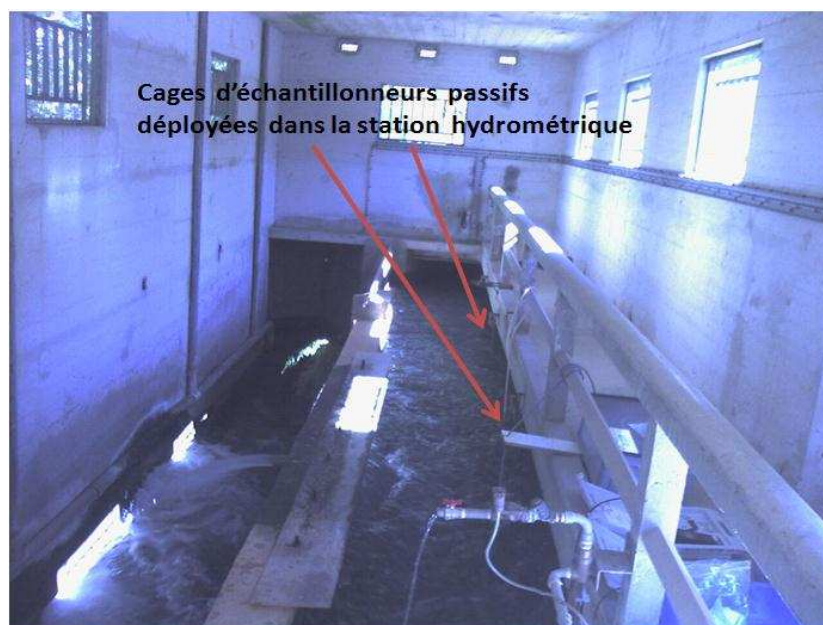


Figure 46 : Exposition des échantillonneurs passifs dans la station hydrométrique près de la source du Lez.

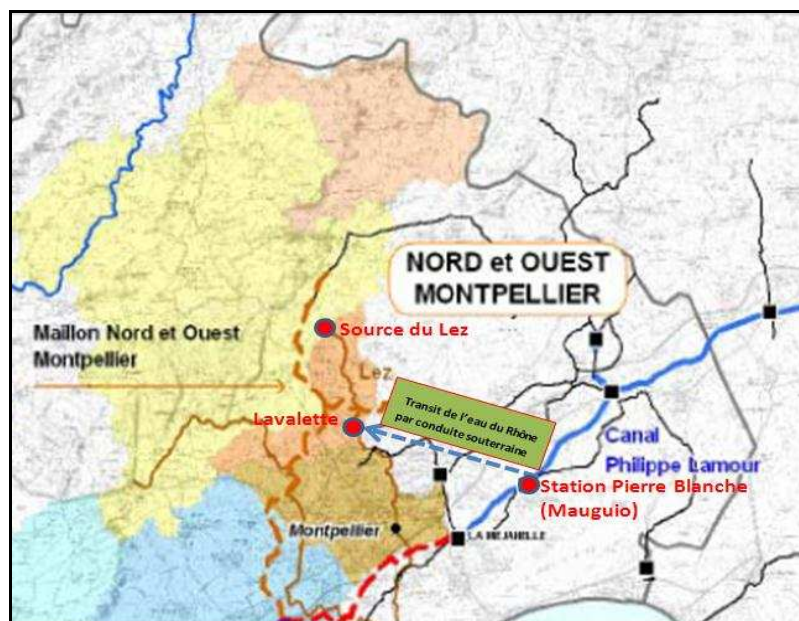


Figure 47 : Localisation de la station Pierre Blanche, commune de Mauguio (Hérault)

La campagne d'échantillonnage s'est déroulée du 29 juin au 19 juillet 2012, soit 20 jours d'exposition.

Durant cette période, trois prélèvements d'eau (1L) ont été effectués sur chaque point de mesure, afin d'évaluer les profils de concentration des pesticides potentiellement présents dans le milieu. Deux échantillons d'eau correspondent aux dates de déploiement et de retrait (29 juin et 19 juillet), tandis qu'un prélèvement intermédiaire a été fait le 11 juillet 2012.

Pour les quatre points de déploiement, les échantillonneurs POCIS et Chemcatcher (C18/PES) ont été exposés en triplicat dans des cages immergées à 1 m de profondeur (Figure 48).

Sur les points P1 (source du Lez) et P2 (station Pierre Blanche), des Chemcatcher équipés d'Empore disques C18, sans membranes PES, ont été exposés en duplicat. Ce déploiement supplémentaire a pour but d'évaluer la performance de cette configuration de Chemcatcher en termes de screening des pesticides.

Des échantillonneurs POCIS et Chemcatcher (avec et sans membrane) sont également utilisés comme témoin de contrôle pour les différents points de mesure au cours de la campagne.

d. Traitement des échantillons et analyses

Après retrait des échantillonneurs passifs en fin de campagne, ceux-ci sont placés dans une glacière et transportés vers le laboratoire.

Les POCIS et les Chemcatcher sont ensuite traités selon les protocoles décrits respectivement dans la partie validation laboratoire (calibration des Chemcatcher et POCIS). Les différents échantillons d'eau prélevés au cours de la campagne ont été transportés au laboratoire dans une glacière, filtrés à 0,7 µm (GFF : filtres en fibre de verre), et extraits selon le protocole décrit dans la partie validation laboratoire (calibration des Chemcatcher).

Les extraits des échantillons d'eau, des POCIS et des Chemcatchers sont ensuite analysés via l'UPLC/MS² selon la méthode analytique décrite dans la partie « méthodes instrumentales ».

Certains paramètres indicateurs de la qualité de l'eau (pH, température, conductivité, COT, MES, Cl⁻, SO₄²⁻ et NO₃⁻) ont été mesurés durant la campagne, afin de suivre l'évolution des conditions d'exposition des échantillonneurs passifs. La vitesse d'écoulement de l'eau a aussi été mesurée sur les 4 points d'exposition à l'aide d'un courantomètre électromagnétique.



Figure 48 : Chemcatcher (à gauche) et POCIS (à droite) en cours de montage dans les cages de déploiement.

e. Caractéristiques générales de l'eau sur les points d'exposition

Les paramètres physicochimiques de l'eau mesurés aux cours des trois interventions sur les quatre points d'exposition sont présentés dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Propriétés physicochimiques de l'eau et conditions hydrodynamiques d'exposition des échantillonneurs passifs (n=3).

Paramètre	Source du Lez (P1)	Amont Lavalette (P2)	Pierre Blanche (P3)	Aval Lavalette (P4)
Vitesse du courant (cm/s)	18,2	3	< 2,5	-
Température	16,1 ± 0,4	26,2 ± 0,4	27,2 ± 1	23,1 ± 0,3
pH	7,1 ± 0,1	7,9 ± 0,1	8 ± 0,1	7,9 ± 0,1
Conductivité (µS/cm)	758,3 ± 20	626,3 ± 25	361 ± 34	465 ± 26
COT (mg/L)	2,5 ± 0,2	2 ± 0,3	2,8 ± 0,3	2,2 ± 0,3
DCO (mg/L)	4,2 ± 0,2	5,8 ± 0,3	6,8 ± 0,3	5 ± 0,3
DBO ₅ (mg/L)	3,3 ± 0,3	2,5 ± 0,3	4 ± 0,3	2,5 ± 0,3
NO ₃ ⁻ (mg/L)	3,5 ± 0,4	1,3 ± 0,2	3,5 ± 0,2	3 ± 0,2
SO ₄ ²⁻ (mg/L)	36,8 ± 1	34,1 ± 3	45 ± 1	40,5 ± 2
Cl ⁻ (mg/L)	43 ± 3	41,5 ± 1	12 ± 2	23,1 ± 2

La conductivité plus importante à la source est sans doute due à la dissolution des minéraux composants l'aquifère karstique du Lez (Bicalho, 2010). Il faut noter une concentration élevée en ions chlorures (Cl^-) à la source du Lez et à son point aval (P2), et la présence importante d'ions sulfates à la station de Pierre Blanche (P3). Dans l'ensemble, les propriétés physicochimiques de l'eau ont très peu varié pendant les 20 jours de campagne.

La vitesse du courant aux points P2 (amont Lavalette) et P3 (Pierre Blanche) est très faible et inférieure à la limite de quantification du courantomètre (2,5 cm/s) pour le cas de la station Pierre Blanche. Concernant le point P1 (source du Lez), la vitesse du courant est très importante à cause du pompage de l'eau destinée à être restituée dans le Lez.

Résultat et discussion : validation des outils

I-Validation en laboratoire des échantillonneurs passifs

Cette partie a pour objectif principal de sélectionner pour les Chemcatcher la configuration optimale et pour les deux outils, Chemcatcher et POCIS, de réaliser leur calibration en conditions contrôlées, afin de déterminer leurs taux d'échantillonnage pour une gamme de pesticides polaires.

I.1 : Chemcatcher

La validation en laboratoire des Chemcatcher comprend deux étapes :

Une première étape consistant à sélectionner parmi trois phases réceptrices (C18, SDB-XC et SDB-RPS), celle qui est la mieux adaptée pour échantillonner les pesticides sélectionnés,

Une deuxième étape de calibration des Chemcatcher polaires, afin de déterminer les taux d'échantillonnage des pesticides cibles.

a. Sélection de la phase réceptrice

L'étude de l'affinité de différents adsorbants pour les pesticides sélectionnés a été réalisée selon deux séries d'expérience pour lesquelles le nombre de pesticides étudiés et le temps d'exposition sont différents (cf. matériels et méthodes). La première expérience a porté sur 12 molécules : DIA, DEA, simazine, atrazine, diuron, isoproturon, DCPU, DCPMU, acétochlore, métolachlore, alachlore et propyzamide; tandis que la deuxième expérience a concerné 9 molécules : flazasulfuron, imidaclopride, terbuthylazine, DET, oxadixyl, métalaxyl, chlortoluron, azoxystrobine et le penconazole.

Dans les deux cas, l'objectif est de suivre la cinétique d'accumulation des composés cibles par trois types de support (C18, SDB-XC, SDB-RPS) en fonction du temps d'exposition, et de comparer les quantités des molécules accumulées. Le suivi de l'accumulation des composés dans les disques en fonction du temps a été réalisé en observant la disparition des analytes dans la phase liquide.

Afin de vérifier qu'au cours des expériences, les pesticides étudiés ne subissent pas de transformation, la concentration est suivie dans un bécher témoin (eau déionisée dopée dans laquelle est plongée une cage métallique vide en rotation). Les graphiques ci-dessous (Figure 49) indiquent que, pour les 21 composés étudiés, leur concentration dans l'eau déionisée est constante pendant toute la durée de l'expérience. Cette stabilité démontre qu'aucun phénomène de dégradation des composés, ni d'adsorption, n'a été mis en évidence. Ainsi, toute variation de concentration observée dans les béchers contenant les Empore disques pourra directement être reliée à un phénomène d'accumulation des composés cibles dans les phases solides.

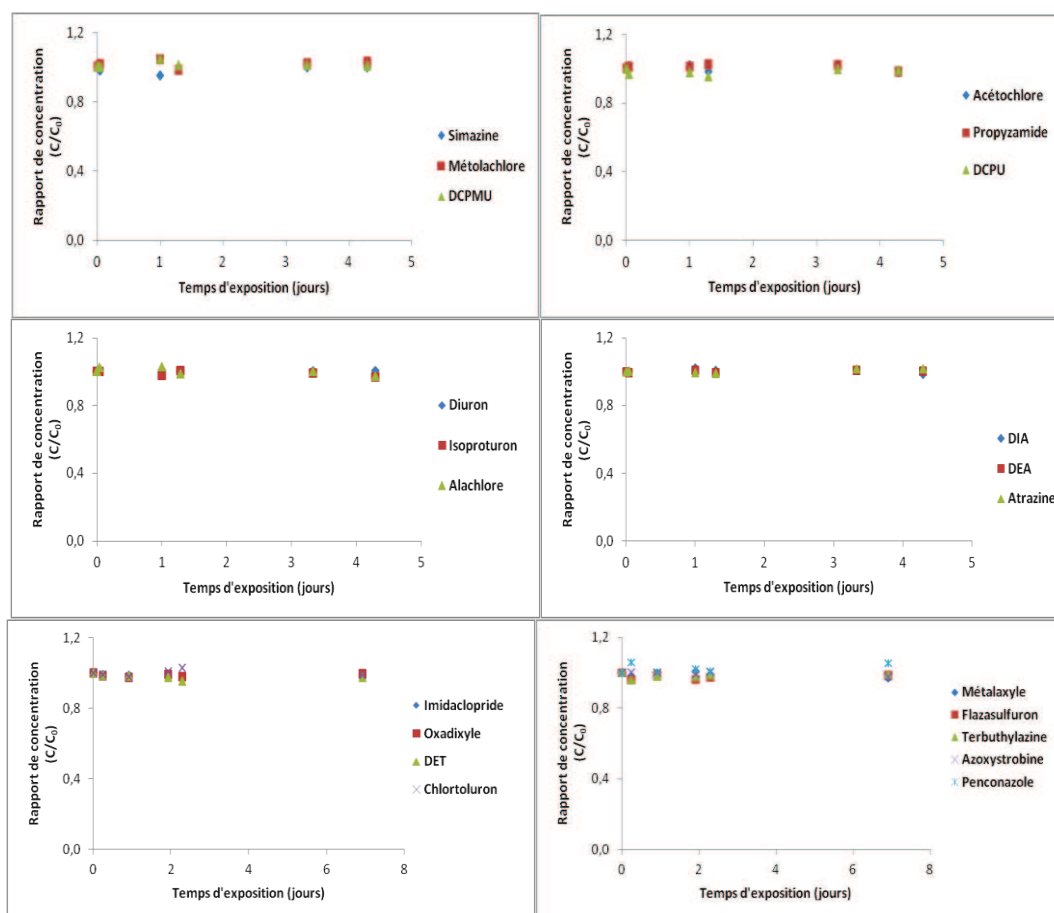


Figure 49 : Suivi de la concentration des pesticides dans les b chers témoins.

Comportement des pesticides en présence des supports adsorbants

Dans les b chers contenant les supports adsorbants, la diminution de la concentration des pesticides dans la phase aqueuse est observée en fonction de la durée de l'expérience (Figure 50). Les graphes ci-dessous illustrent quelques exemples de cinétiques de diminution des pesticides dans l'eau en présence des trois différentes phases (C18, SDB-XC, SDB-RPS). Ces cinétiques sont directement corrélées à l'accumulation dans les adsorbants (C18, SDB-XC, SDB-RPS).

La décroissance des concentrations dans la phase aqueuse est relativement rapide, dès les premières 24 heures, une variation d'au moins 50% est notée pour la majorité des composés. Pour toutes les molécules, le même profil de concentration est observé, une première phase linéaire de décroissance plus ou moins rapide de la concentration puis la concentration décroit jusqu'à atteindre un équilibre thermodynamique où la concentration dans la phase aqueuse reste constante.

Selon les affinités des molécules avec les adsorbants, différents résultats sont observés. Pour la DIA, la DEA et le flazasulfuron, par exemple, une faible décroissance de leur concentration dans la phase aqueuse est observée en présence de la phase C18, alors qu'en présence de la phase SDB-RPS, leur concentration décroit plus rapidement dans l'eau.

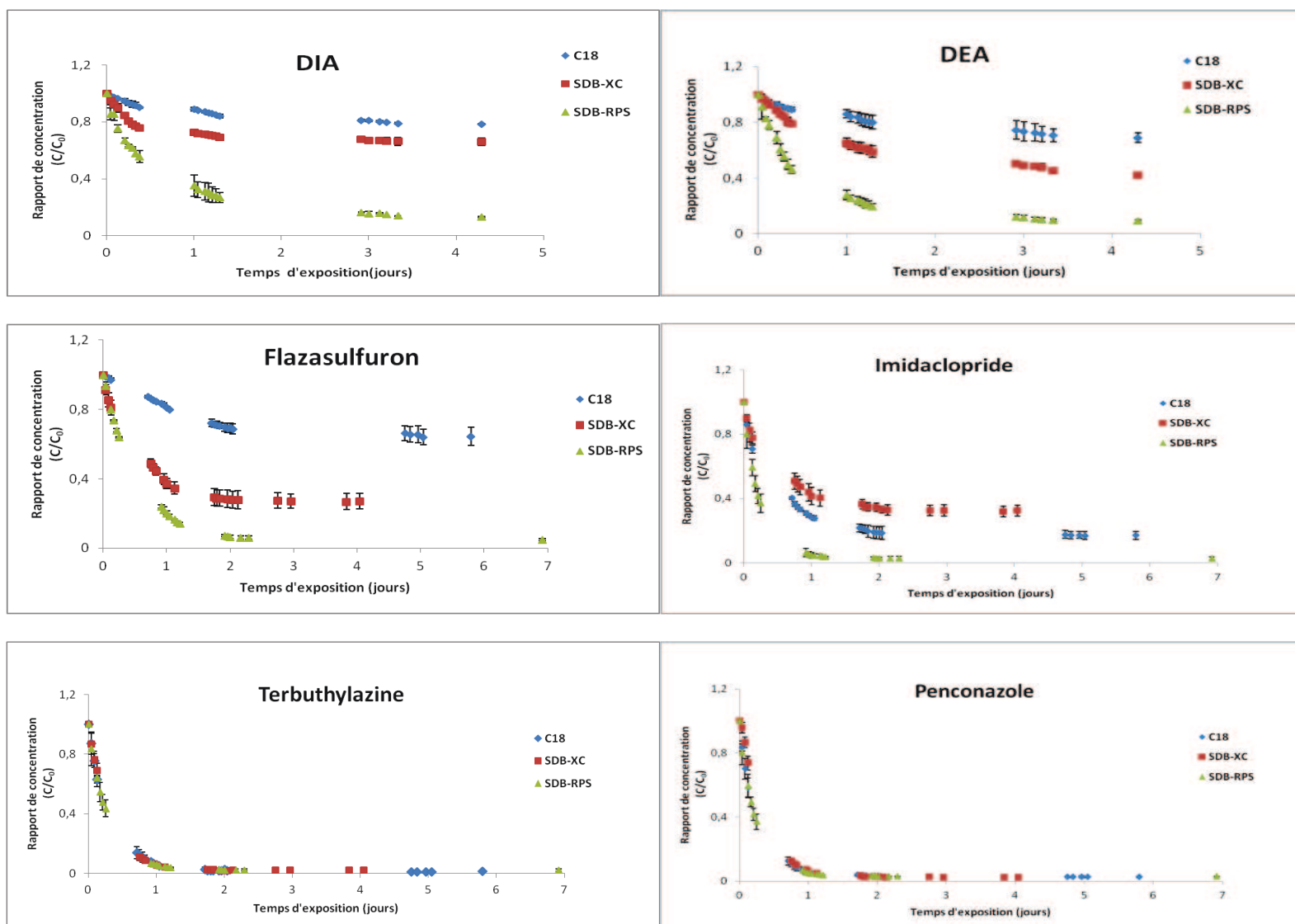


Figure 50 : Évolution de la concentration de pesticides dans la phase aqueuse en présence des différents disques adsorbants : C18 (n=3), SDB-XC (n=3) et SDB-RPS (n=3). DIA et DEA : C18 (n=2), SDB-XC (n=3) et SDB-RPS (n=3).

Dans le cas de l'imidaclopride, la cinétique est plus rapide pour la phase RPS que pour les autres phases. Pour d'autres molécules (cas du penconazole et du terbuthylazine), la cinétique suit la même décroissance pour les trois types de phases étudiées.

Afin de comparer l'affinité des trois phases avec les molécules cibles, il est plus judicieux de comparer leur capacité d'accumulation vis-à-vis des différents pesticides (quantité accumulée à l'équilibre thermodynamique). L'observation des différents profils de concentration a montré qu'au bout de quatre jours d'exposition, le point d'équilibre est atteint pour tous les composés. A l'équilibre, les masses d'analytes accumulées par les différents supports ont été extraites et analysées. La Figure 51 présente les masses des différents composés accumulées dans les trois phases solides. Les composés sont classés en fonction de leur caractère hydrophile, du plus hydrophile au moins hydrophile.

Pour les molécules les plus hydrophiles telles que l'imidaclopride ($\text{LogK}_{\text{ow}}=0,6$), l'oxadixyle ($\text{LogK}_{\text{ow}}=0,8$), la DIA ($\text{LogK}_{\text{ow}}=1,15$) et la DEA ($\text{LogK}_{\text{ow}}=1,4$), la phase SDB-RPS présente une plus grande capacité d'accumulation par rapport aux phases C18 et SDB-XC. La phase polymère SDB-RPS, formée d'un copolymère de styrène-divinylbenzène modifié avec des groupements sulfones, favorise plus des interactions, notamment hydrophiles, par rapport à son homologue SDB-XC (copolymère styrène-divinylbenzène non-modifié). La présence de groupements sulfones dans la phase polymère accroît son affinité pour les molécules très polaires. Concernant la phase C18, la couche de silice greffée par des groupements octadécyls, confère à cette phase réceptrice des capacités d'interaction hydrophobe avec les molécules présentes dans la phase aqueuse. Cependant, une faible portion de silice libre (silice non-greffée) permet toutefois des interactions polaires-polaires. Il semblerait que la faible capacité de la phase C18 à retenir les molécules très hydrophiles soit due à une faible présence de sites favorisant des interactions hydrophiles (Hennion et al, 1999). La comparaison des quantités de pesticide retenues sur les phases C18 et SDB-RPS montre une assez bonne efficacité pour ces deux phases, excepté pour les molécules très polaires, où la phase SDB-RPS est mieux adaptée. Alors que, pour la majorité des composés, la phase SDB-XC est la moins performante, à l'exception de la DET, du métalaxyl et du DCPU, pour lesquels, la phase C18 est la moins efficace des trois phases SPE.

En conclusion de cette étude, on peut noter que parmi les trois phases solides potentiellement utilisables dans le Chemcatcher, la phase SDB-XC est la moins efficace pour échantillonner les pesticides sélectionnés. Pour certaines molécules, les phases C18 et SDB-RPS ont une capacité comparable. Cependant, vis-à-vis de la diversité des familles chimiques auxquelles appartiennent les molécules étudiées, et leur large gamme de polarité ($-0,06 < \text{LogK}_{\text{ow}} < 3,72$), la phase SDB-RPS semble mieux adaptée comme phase réceptrice pour l'échantillonnage des pesticides polaires par le Chemcatcher.

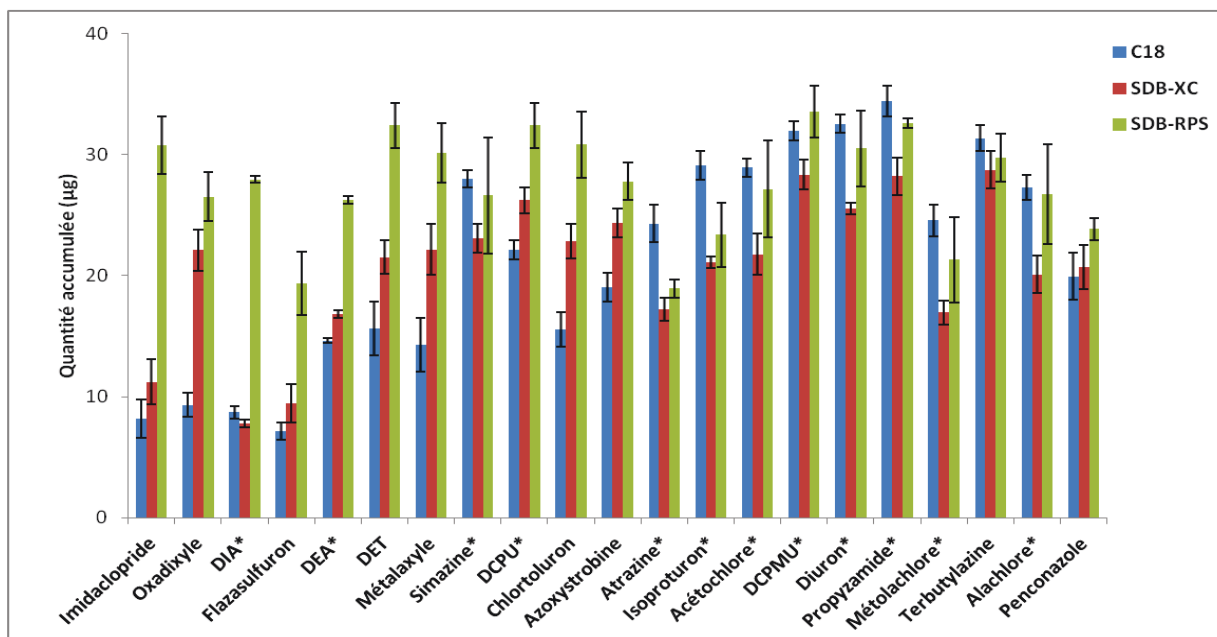


Figure 51 : Comparaison des quantités accumulées dans les supports C18 (n=3), SDB-XC (n=3) et SDB-RPS (n=3). * C18 (n=2), SDB-XC (n=3) et SDB-RPS (n=2).

Conclusion

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'affinité des phases C18, SDB-XC et SDB-RPS vis-à-vis des pesticides polaires montrent que selon les familles chimiques et selon leurs caractères d'hydrophobicité, la capacité d'accumulation des trois phases peut varier d'un composé à un autre. L'étude de l'affinité réalisée sur un groupe de 21 composés appartenant à différentes familles chimiques a montré une bonne affinité de la phase C18 et SDB-RPS, à l'exception des molécules les plus polaires pour lesquelles la phase SDB-RPS est la plus efficace. Les résultats obtenus avec l'Empore disque SDB-XC ne sont, par contre, pas satisfaisants pour un grand nombre de molécules.

Pour la calibration des Chemcatcher, le support C18 a été sélectionné comme phase réceptrice du Chemcatcher. Ce choix a été fait dans l'objectif de réaliser une étude comparative de deux méthodes de calibration, dont l'une concerne une approche théorique du taux d'échantillonnage (R_s) du Chemcatcher, reposant sur une connaissance du volume effectif de la phase réceptrice, uniquement calculable pour la phase C18.

b. Calibration échelle pilote en milieu renouvelé

Dans cette section sont présentés les résultats obtenus lors de l'expérience de calibration des Chemcatcher réalisées en laboratoire sur un pilote fonctionnant avec un régime en flux continu.

L'objectif est de déterminer les taux d'échantillonnage (R_s) à partir de l'étude de la cinétique d'accumulation des analytes dans le Chemcatcher, selon l'équation ci-dessous :

$$M_s = C_w R_s T$$

Rappelons que ce modèle linéaire n'est applicable que si la concentration des pesticides (C_w) dans le milieu d'immersion reste constante. Ainsi, pour un fonctionnement intégratif, décrit par une accumulation linéaire de la masse d'analyte (M_s) en fonction du temps (T), le taux d'échantillonnage (R_s) est déterminé grâce à la pente de la droite ($C_w \cdot R_s$).

Concentrations des pesticides dans la phase aqueuse

Les figures ci-dessous décrivent quelques exemples d'évolution de la concentration dans l'eau des pesticides : DIA, DEA, simazine, atrazine, DCPU, acétochlore, propyzamide, imidaclopride, DET, flazasulfuron, azoxystrobine, oxadixyl, métalaxyl, terbuthylazine et penconazole (voir Annexe 6). Les valeurs de concentration reportées ici correspondent à une moyenne des mesures réalisées sur deux échantillons d'eau. Les courbes ci-dessous montrent de légères fluctuations de concentration des différents composés par rapport à leurs valeurs initiales dans le milieu. Compte tenu du retrait successif des Chemcatcher dans le milieu aqueux et d'un apport toujours continu en analyte dans le milieu, une augmentation de la concentration dans l'eau est observée. Le nombre d'échantillonneur passif dans le système diminuant, la quantité d'analytes piégée diminue au cours du temps. L'apport d'eau dopée est continu dans le milieu, il est normal d'observer une augmentation du niveau de concentration dans la phase aqueuse.

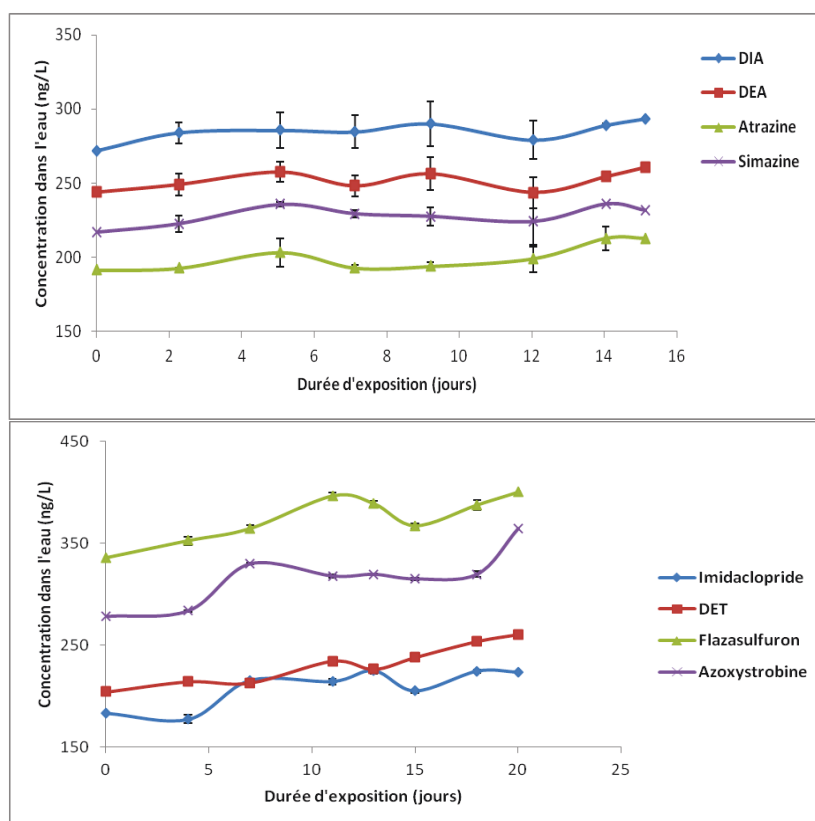


Figure 52 : Évolution des concentrations des pesticides en phase aqueuse durant la calibration des Chemcatcher en laboratoire sur le pilote à flux continu.

Cette évolution de la concentration en phase aqueuse est différente d'une molécule à une autre, car dépendante de l'affinité du composé avec le Chemcatcher. Les concentrations moyennes des 21 molécules calculées pour les 15 et 21 jours d'exposition sont reportées dans le Tableau 26. La moyenne de la concentration de chaque composé a été calculée en prenant en compte les valeurs mesurées dans les différents échantillons d'eau prélevés

pendant toute la durée de l'expérience, soit 14 échantillons d'eau. Les valeurs des coefficients de variations ($CV < 10\%$), relatifs aux concentrations moyennes des différents composés, sont relativement faibles sauf pour la terbuthylazine (11%) et métalaxyl (16%), démontrent que sur l'ensemble de l'expérience, les fluctuations observées sont négligeables, et que les concentrations des pesticides dans la phase aqueuse restent stables.

Tableau 26 : Concentrations moyennes des pesticides dans la phase aqueuse durant le temps d'exposition.

Molécules	Concentration moyenne dans l'eau (ng/L) (n=14)	CV (%)
DIA	285	9
DEA	251	5
Atrazine	199	6
Simazine	228	4
Diuron	304	4
Isoproturon	232	4
Alachlore	233	7
Métolachlore	313	6
Acétochlore	306	5
Propyzamide	263	4
DCPU	231	4
DCPMU	275	4
Linuron	268	6
Imidaclopride	210	9
Oxadixyl	262	7
DET	230	8
Métalaxyl	265	16
Flazasulfuron	375	5
Terbuthylazine	248	11
Azoxystrobine	313	6
Penconazole	309	8

Accumulation des pesticides dans les Chemcatcher

La Figure 53 présente les quantités de pesticides extraites des supports C18 issus des Chemcatcher prélevées à différents intervalles de temps durant la période de calibration (15 jours et 21 jours). Chaque point de prélèvement correspond à la moyenne des quantités accumulées pour deux Chemcatcher retirés sur le plateau supérieur et inférieur du carrousel (n=2). L'analyse des Chemcatcher témoins n'a révélé aucune présence de pesticides.

La Figure 53 montre que pour la majorité des composés, l'accumulation dans les échantillonneurs est linéaire en fonction du temps d'exposition. Le modèle de régression est appliqué sans ajustement des ordonnées à l'origine, afin de mieux décrire la diffusion des différents molécules dans les Chemcatcher. Les équations des droites de régression modélisant l'accumulation de chaque molécule dans le Chemcatcher du niveau supérieur et inférieur du carrousel sont reportées Tableau 27.

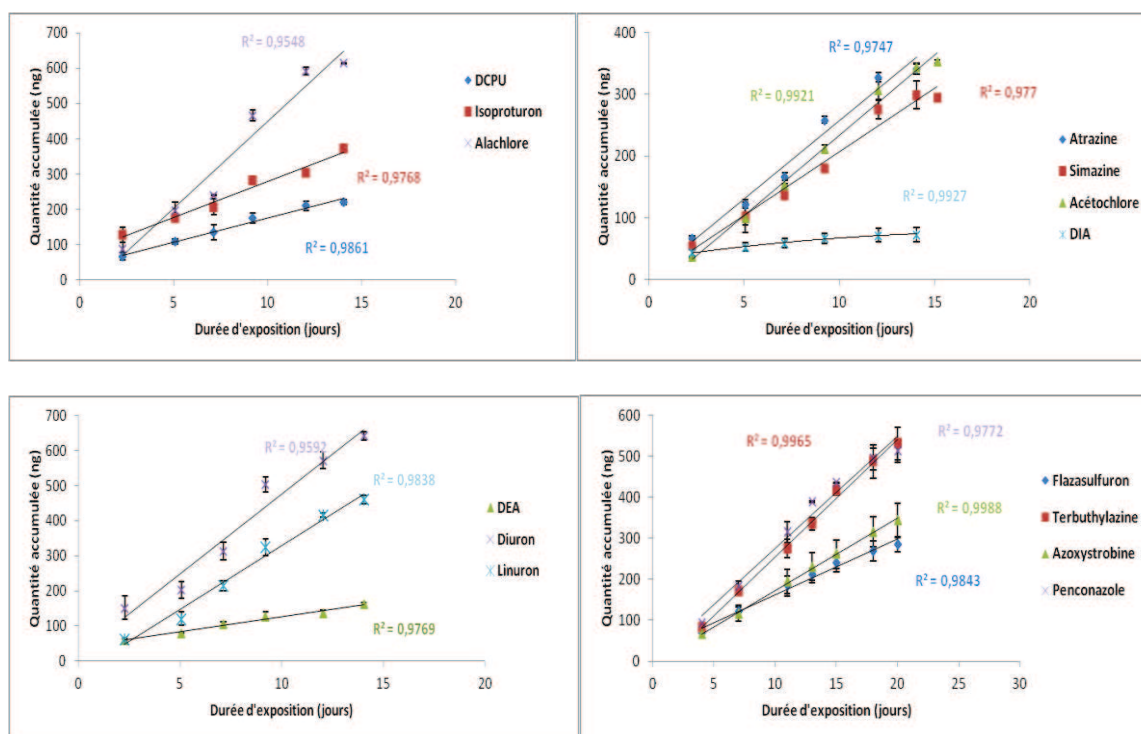


Figure 53 : Exemples d'accumulation des pesticides dans les Chemcatcher en fonction du temps d'exposition.

Les coefficients de corrélation des droites d'accumulation varient entre 0,9548 (alachlore) et 0,9948 (azoxystrobine). Plus la pente des droites d'accumulation est importante, plus élevée est la vitesse d'accumulation des analytes (Tableau 27). On peut, par exemple, noter la faible accumulation de la DCPU par rapport à l'alachlore ou la faible accumulation du flazasulfuron par rapport au penconazole. Une très faible accumulation de la DIA est observée durant l'expérience. Celle-ci diffuse dans le Chemcatcher au début de l'expérience pour ensuite suivre, à partir du 5^{ème} jour d'expérience, une phase curviligne relativement courte et atteint très rapidement son point d'équilibre thermodynamique. La très faible affinité de la DIA avec la phase C18 observée au cours de l'étude précédente (affinité pesticides-Empore disques) permet d'expliquer le comportement de la DIA. La phase C18 ne privilégiant pas les interactions hydrophiles avec les molécules très polaires comme la DIA ($\text{LogK}_{\text{ow}}=1,2$), elle n'offre pas suffisamment de sites d'interaction polaires permettant de favoriser l'accumulation de cette molécule. La saturation de ces sites pourrait expliquer l'atteinte rapide du point d'équilibre pour cette molécule. L'observation des droites décrivant les cinétiques d'accumulation montrent, pour certaines molécules, l'existence d'un temps de latence vis-à-vis de la diffusion linéaire dans l'échantillonneur. Ce temps de latence correspond, pour chaque molécule, au temps nécessaire à l'établissement d'un gradient linéaire constant dans la membrane PES et aux interfaces disque/membrane de diffusion et membrane de diffusion/phase aqueuse. Il correspond au temps initialement nécessaire à une molécule pour traverser la couche limite d'eau située sur la surface d'échange du Chemcatcher, la membrane de diffusion poreuse et l'interface membrane/phase réceptrice avant d'atteindre celle-ci. Ce temps de déphasage est dépendant des propriétés chimiques des molécules, et surtout de leurs interactions avec la membrane de diffusion en PES.

Tableau 27 : Droites de régression décrivant l'accumulation des pesticides dans les Chemcatcher placés au niveau supérieur et inférieur du carrousel et les taux d'échantillonnages (Rs).

	Droites de régressions linéaires (R^2)		R_s (mL/j) (n=2)
	Chemcatcher (niveau supérieur)	Chemcatcher (niveau inférieur)	
DEA	$Y = 9,2016 X + 21,19(0,9727)$	$Y = 8,952 X + 13,802 (0,9801)$	36 ± 1
Atrazine	$Y = 24,6984 X - 37,353(0,968)$	$Y = 24,444 X - 44,75 (0,9818)$	123 ± 1
Simazine	$Y = 21,2472 X - 5,1668 (0,9744)$	$Y = 19,908 X + 8,1825 (0,9639)$	90 ± 4
Diuron	$Y = 48,9216 X - 98,958 (0,9758)$	$Y = 43,6608 X - 56,95 (0,9703)$	152 ± 12
Isoproturon	$Y = 22,44 X + 12,084 (0,9842)$	$Y = 21,4656 X + 19,959 (0,9661)$	94 ± 3
Alachlore	$Y = 47,8392 X - 130,51 (0,958)$	$Y = 49,6848 X - 141,06 (0,9715)$	209 ± 6
Métolachlore	$Y = 36,6216 X - 47,174 (0,9859)$	$Y = 40,0464 X - 72,424 (0,9797)$	122 ± 8
Acétochlore	$Y = 25,5264 X - 19,673 (0,9955)$	$Y = 26,5776 X - 32,718 (0,981)$	85 ± 2
Propyzamide	$Y = 41,472 X - 115,45 (0,9804)$	$Y = 39,8088 X - 98,81 (0,9805)$	154 ± 4
DCPU	$Y = 16,716 X - 3,1478 (0,9907)$	$Y = 13,8216 X - 11,16 (0,9848)$	66 ± 9
DCPMU	$Y = 27,2736 X - 34,03 (0,9759)$	$Y = 24,0552 X - 28,506 (0,9712)$	93 ± 8
Linuron	$Y = 36,0672 X - 95,532 (0,9798)$	$Y = 35,58 X - 103,97 (0,9676)$	133 ± 1
Imidaclopride	$Y = 14,784 X + 30,003 (0,9758)$	$Y = 15,552 X + 7,4379 (0,9614)$	72 ± 3
Oxadixyle	$Y = 21,404 X + 54,602 (0,9788)$	$Y = 21,037 X + 34,762 (0,9652)$	81 ± 1
DET	$Y = 23,14 X + 2,8235 (0,974)$	$Y = 21,531 X + 18,623 (0,9553)$	97 ± 5
Métalaxyle	$Y = 27,754 X - 13,069 (0,9843)$	$Y = 25,952 X - 1,1818 (0,9725)$	101 ± 5
Flazasulfuron	$Y = 13,796 X + 37,603 (0,9838)$	$Y = 13,337 X + 14,909 (0,9817)$	36 ± 1
Terbuthylazine	$Y = 30,295 X - 34,399 (0,993)$	$Y = 26,964 X - 29,307 (0,9975)$	115 ± 9
Azoxystrobine	$Y = 18,224 X + 11,592 (0,9956)$	$Y = 17,079 X - 19,034 (0,9988)$	56 ± 3
Penconazole	$Y = 24,897 X + 28,614 (0,9716)$	$Y = 29,771 X - 24,979 (0,9787)$	88 ± 11

La durée de cette phase est fonction de la constante de partage des composés entre la membrane de diffusion en PES et l'eau ($K_{PES/W}$). Ainsi, l'accumulation des composés suit, dans un premier temps, une phase de croissance exponentielle décrite par une faible accumulation suivie d'une cinétique de croissance plus importante, décrivant une phase linéaire. Il a été démontré que l'absorption de certains pesticides polaires par la membrane PES est plus importante pour les molécules de $\text{Log}K_{ow}$ supérieur à 3,1 (Harman et al, 2008). Ainsi, la diffusion passive de ces composés vers la phase réceptrice de l'échantillonneur peut être freinée en raison d'une forte rétention de ces composés par la membrane. Cette observation a été notée dans d'autres études de calibration de Chemcatcher utilisant des phases polymériques comme phase réceptrice, (SDB-XC/PES) (Tran et al, 2007) et (SDB-RPS/PES) (Shaw et al, 2009; Vermeirssen et al, 2012). A partir des équations des droites de régression décrivant l'accumulation des différents composés, il est possible d'estimer les temps de latence moyens pour chaque composé. Les calculs réalisés pour les différentes molécules (Tableau 27) ont permis de déterminer un temps de latence de 3 jours pour le linuron ($\text{Log}K_{ow}=3,2$), le propyzamide ($\text{Log}K_{ow}=3,3$) et l'alachlore ($\text{Log}K_{ow}=3,5$), et de 2 jours pour le diuron ($\text{Log}K_{ow}=2,7$) et l'atrazine ($\text{Log}K_{ow}=2,6$). Pour les autres molécules, le temps de latence est inférieur à 2 jours. Cependant, pour la molécule la moins polaire, le penconazole ($\text{Log}K_{ow}=3,72$), aucun retard de diffusion dans la phase réceptrice n'a été observé.

Il est intéressant de noter que les Chemcatcher équipés d'une membrane en PES ne permettent pas une détection rapide et efficace de certaines classes de molécule, et qu'en

fonction des conditions environnementales telles que la température ou le niveau de turbulence de l'eau, ce temps de déphasage peut être différent, et donc ne pas permettre un échantillonnage intégratif sur une certaine période.

Calcul des taux d'échantillonnage

Rappelons que l'accumulation intégrative des composés est caractérisée par un modèle linéaire en fonction du temps d'exposition selon l'équation suivante:

$$M_s = C_w \cdot R_s \cdot T$$

- M_s (ng) : Quantité d'analyte accumulée en fonction du temps d'exposition T (j),
- C_w (ng/L) : Concentration moyenne dans la phase aqueuse,
- R_s (L/j) : Taux d'échantillonnage spécifique du composé.

Les taux d'échantillonnage des pesticides sont calculés à partir des pentes des droites d'accumulation et des concentrations moyennes des pesticides dans la phase aqueuse (pente= $C_w \cdot R_s$). Soulignons le faible écart entre les pentes des droites d'accumulation obtenues pour le Chemcatcher placé au niveau supérieur du carrousel et celui du niveau inférieur (Tableau 27) démontrant que l'accumulation est homogène quelle que soit la position du Chemcatcher dans le bac du pilote de calibration. Ainsi, pour chaque molécule, le R_s correspond à une moyenne des R_s (R_s Chemcatcher niveau supérieur et R_s Chemcatcher niveau inférieur) Tableau 27. Les taux d'échantillonnage obtenus pour l'ensemble des pesticides et de leurs métabolites sont supérieurs à 50 mL/j excepté pour la DEA (36 mL/j) et le flazasulfuron (36 mL/j). Les taux d'échantillonnage calculés varient entre 36 mL/jour et 209 mL/jour. Les valeurs obtenues pour la DEA et le flazasulfuron démontrent la faible capacité d'échantillonnage du Chemcatcher pour ces deux molécules très polaires (DEA : $\text{Log } K_{ow}=1,5$; Flazasulfuron : $\text{Log } K_{ow}= -0,06$). Tandis que le R_s le plus élevé est obtenu pour l'alachlore ($\text{Log } K_{ow} = 3,5$), malgré un temps de latence de 3 jours. Tenant compte des taux d'échantillonnage (R_s) de toutes les molécules et de leur hydrophobicité respective ($\text{Log } K_{ow}$), une très faible corrélation est constatée entre ces deux paramètres (Figure 54). Des observations similaires ont été faites dans la littérature lors d'études de calibration des Chemcatcher pour d'autres composés polaires (Shaw et al, 2009 ; Gunold et al, 2008).

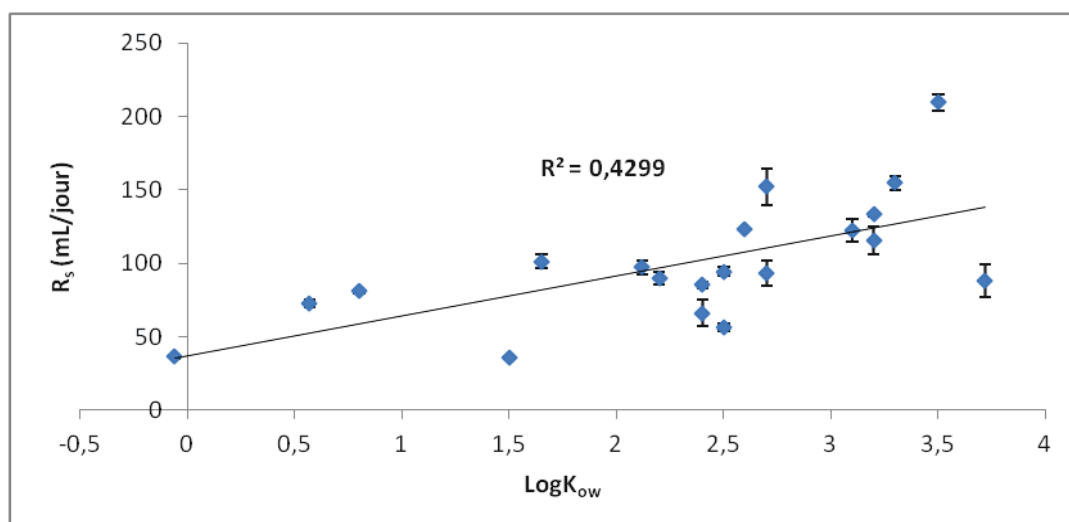


Figure 54 : Relation entre les taux d'échantillonnage du Chemcatcher et l'hydrophobicité des pesticides ($\text{Log } K_{ow}$).

La Figure 55 résume les R_s calculés pour les 20 molécules, classées par famille chimique, de la plus polaire à la moins polaire. En effet, on constate des différences entre les taux

d'échantillonnage de molécules appartenant à des familles chimiques différentes. Par exemple, le R_s de l'oxadixyl (phénylamide ; $\text{LogK}_{ow}=0,8$) est de 81 mL/j, alors que l'azoxystrobine ($\text{LogK}_{ow}=2,5$) pourtant moins polaire, présente un R_s de 56 mL/j. Pour le diuron et le DCPMU (phénylurées) d'hydrophobicité identique ($\text{LogK}_{ow}=2,7$), ont tous deux des R_s très différents, 152 mL/j pour le diuron et 93 pour le DCPMU.

Pour chaque famille chimique, la molécule la plus polaire est la moins efficacement retenue par le Chemcatcher. C'est effectivement le cas de la DEA pour les triazines, du DCPU pour les phénylurées, de l'acétochlore pour les chloroacétamides ou de l'oxadixyl pour les phénylamides. Il serait intéressant d'étudier la capacité d'échantillonnage du Chemcatcher pour un nombre plus important de molécules appartenant à une même famille chimique, et d'évaluer à nouveau la corrélation entre le R_s et l'hydrophobicité des molécules, ceci dans un but d'établir un modèle du taux d'échantillonnage des pesticides.

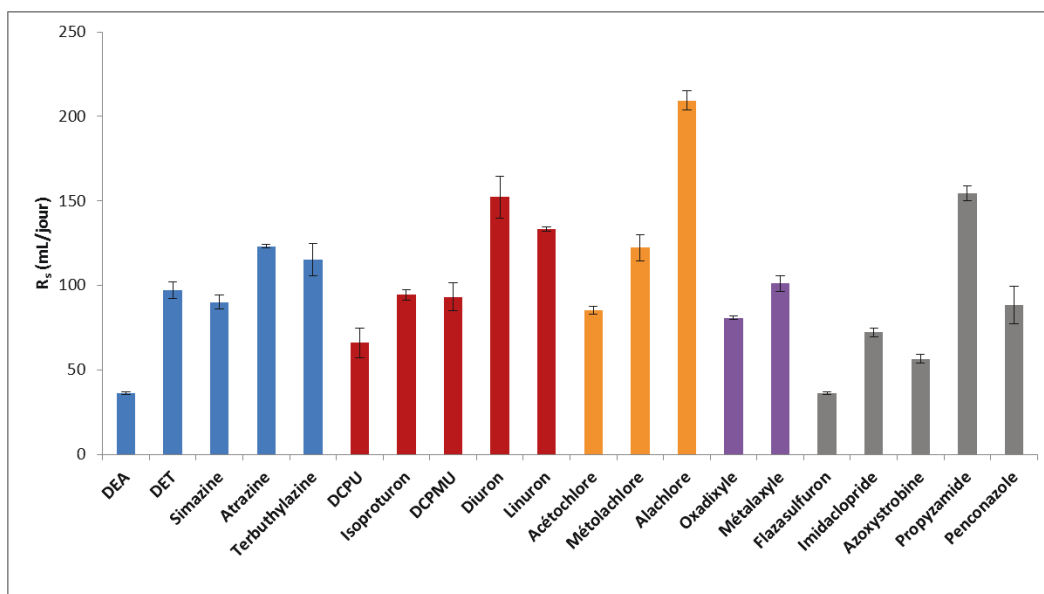


Figure 55 : Comparaison des taux d'échantillonnage par familles chimiques (bleu : triazines, rouge : phénylurées, orange : chloroacétanilides, violet : phénylamides, gris : autres familles).

Comparaison des R_s avec les données de la littérature

Le Tableau 28 résume les taux d'échantillonnage obtenus dans le cadre de cette thèse aux valeurs données pour les Chemcatcher dans la littérature. La seule étude de calibration utilisant un échantillonneur équipé d'un disque C18 est celle de Camilleri (2012). Cette étude a cependant porté sur la 2^{ème} génération de Chemcatcher, alors que pour notre cas d'étude, la 1^{ère} génération (la plus répandue) a été employée.

Le Chemcatcher 2^{ème} génération a été, en effet, conçu pour améliorer la capacité d'échantillonnage, cependant, aucune étude de comparaison des performances des deux générations de Chemcatcher n'a été faite en ce qui concerne les composés organiques polaires. En comparaison avec les taux d'échantillonnage déterminés par les travaux de Camilleri et co-auteurs, on peut voir que les valeurs obtenues dans notre étude sont supérieures d'un facteur 2 à 3. Cependant, la comparaison est difficile car les deux expériences diffèrent également par la nature de l'eau utilisée (eau de consommation vs eau déionisée), et au niveau de la vitesse d'écoulement de l'eau (10,3 cm/s vs 22 cm/s), paramètre très influant sur le R_s (Vermeirssen et al, 2008). Par ailleurs, la porosité de la

membrane de diffusion utilisée étant différente (0,2 μm vs 0,45 μm), ceci peut contribuer à modifier la capacité d'accumulation du Chemcatcher.

Les autres études de calibration concernent les Chemcatcher munis d'Empore disques SDB-RPS et de membrane en PES de différentes porosités (Tableau 28). Même si les dispositifs d'exposition (carrousel rotatif, support statique, canal artificiel,) sont différents, les R_s obtenus sont assez proches notamment pour l'atrazine, 124 mL/j (O'Brien et al, 2011) et 140 mL/j (Shaw et al, 2009). Malgré des conditions différentes (température, vitesse d'écoulement de l'eau, nature de la matrice aqueuse (eau de rivière)), le R_s de la DEA (65mL/j) obtenus par Vermeirssen (2012), en utilisant la configuration (SDB-RPS/PES), est supérieur à la valeur que nous avons obtenus (36 mL/j). Ceci s'explique tout simplement par la grande affinité de la DEA pour la phase SDB-RPS par rapport à la C18 (voir affinité pesticides / disques).

Si on compare les Chemcatcher SDB-RPS/PES entre eux, il est également compliqué de discuter des résultats en raison des conditions d'expérience différentes. Par exemple, entre le système d'écoulement type canal (Vermeirssen et al, 2012) et le système rotatif (Shaw et al, 2009), les faibles valeurs de R_s présentées par Vermeirssen peuvent s'expliquer par des conditions de température et de turbulence peu élevées ($T_m=13,8^\circ\text{C}$ et $V=8\text{ cm/s}$). De plus, le faible diamètre des pores de la membrane PES et la qualité de l'eau utilisée (eau de rivière) peuvent aussi expliquer les valeurs de R_s obtenus par Vermeirssen (2012).

La grande hétérogénéité des systèmes d'exposition, des configurations des Chemcatcher et des conditions expérimentales établies lors des procédures de calibration, rend difficile toute comparaison ou discussion sur l'influence d'un paramètre sur les taux d'échantillonnage des Chemcatcher vis-à-vis d'une classe de composés donnée.

Conclusion

La calibration en laboratoire des Chemcatcher polaires (C18/PES) a été conduite à échelle pilote, avec renouvellement continu de l'eau enrichie par les composés cibles. L'expérience a été menée dans une eau déionisée à une température moyenne de 18°C et à une vitesse d'écoulement d'eau d'ordre de 22 cm/s. Les taux d'échantillonnage (R_s) de 20 pesticides polaires, déterminés dans ces conditions, varient entre 36 mL/j (DEA) et 209 mL/j (alachlore). L'accumulation dans le Chemcatcher est linéaire pendant au moins 15 jours pour l'ensemble des composés, à l'exception de la DIA dont l'accumulation a atteint très rapidement la phase d'équilibre. L'expérience a montré une phase de latence d'accumulation pouvant atteindre 3 jours dans le cas du linuron, la propyzamide et l'alachlore. Ces résultats démontrent que les Chemcatcher équipés de membrane de diffusion ne permettent pas une rétention rapide des polluants et donc ne seront pas les plus adaptés pour détecter une pollution accidentelle. Les R_s obtenus sont difficilement comparables à ceux de la littérature compte de tenu de la grande hétérogénéité des conditions expérimentales, mais l'ordre de grandeur des taux d'échantillonnage, déterminés dans cette étude, est relativement proches de ceux retrouvés dans la littérature. Cette étude de calibration a permis d'établir les taux d'échantillonnage des Chemcatcher pour 20 pesticides polaires dont, pour certaines molécules, aucune donnée de R_s n'avait jusque là été déterminée. Les taux d'échantillonnage ainsi calculés seront utilisés lors des applications environnementales des Chemcatcher pour étudier leur pertinence lors de la détermination des concentrations moyennes de pesticides cibles dans différents milieux aquatiques.

Tableau 28 : Comparaison des R_s de cette étude avec les valeurs disponibles dans la littérature.

Chemcatcher	Conditions expérimentales	Atraz	Simaz	DEA	IPU	Diur	Alachl	Linur	Métolachl	Terbuthylazine	*Référence
1 ^{er} génération C18 PES (0,45µm)	Système en flux continu avec exposition sur carrousel rotatif. Eau déionisée, ($T_m=18^\circ\text{C}$ et $V = 22 \text{ cm/s}$)	123	91	36	94	152	209	133	122	115	cadre de cette thèse
2 ^{em} génération C18 PES (0,2µm)	Système en flux continu avec exposition sur support statique. Eau de ville, ($T_m=21,2^\circ\text{C}$ et $V = 10,3 \text{ cm/s}$)	76	-	-	-	77	66	52	-	-	1
1 ^{er} génération SDB-RPS PES (0,1 µm)	Système d'écoulement sur canal artificiel Eau de rivière, ($T_m=13,8^\circ\text{C}$ et $V = 8 \text{ cm/s}$)	88		65	69	32	-	-	98	87	2
1 ^{er} génération SDB-RPS PES (0,2 µm)	Système en flux continu avec exposition sur dispositif rotatif. Eau non-spécifiée, ($T_m=21,4^\circ\text{C}$ et $V = 14 \text{ cm/s}$)	140	140		-	80	-	-	210	-	3

2 ^{em} génération SDB-RPS PES (0,1 µm)	Système d'écoulement sur canal artificiel Eau usée traitée, (T _m =18,8°C et V = 37 cm/s)	120	-	100	100	30	-	-	-	130	4
1 ^{er} génération SDB-RPS PES (0,2 µm)	Système en flux continu avec exposition sur dispositif rotatif. Eau de ville, (T _m =19,3°C et V = 16,1 cm/s)	124	-	-	-	-	-	-	-	-	5

1*(Camilleri et al, 2012) ; 2* (Vermeirssen et al, 2012) ; 3* (Shaw et al, 2009); 4*(Vermeirssen et al, 2009) ; 5*(O'Brien et al, 2011)

c. Calibration en milieu non-renouvelé

L'objectif de cette étude est de déterminer le taux d'échantillonnage du Chemcatcher (C18/PES) pour 12 pesticides via une étude de calibration basée sur un système d'exposition plus simple que les systèmes en flux continu. Il consiste à immerger l'échantillonneur dans un volume d'eau initialement dopé par des composés d'intérêts. Le R_s est calculé à partir du suivi de la cinétique de disparition des composés dans la phase aqueuse.

Concentrations des pesticides dans la phase aqueuse

Afin de déterminer les constantes cinétiques d'accumulation des composés dans les Chemcatcher, il est important de vérifier s'il n'y a pas de réaction de dégradation (photo et/ou biodégradation) ou des phénomènes d'adsorption sur les parois du matériel utilisé durant l'expérience, pouvant entraîner une variation des concentrations des analytes cibles durant l'étude cinétique. La Figure 56 présente l'évolution des rapports de concentration (C/C_0) des composés cibles dans la phase aqueuse durant toute la durée de l'expérience, en présence d'un Chemcatcher vide (sans phase réceptrice ni membrane de diffusion), et à l'abri de la lumière.

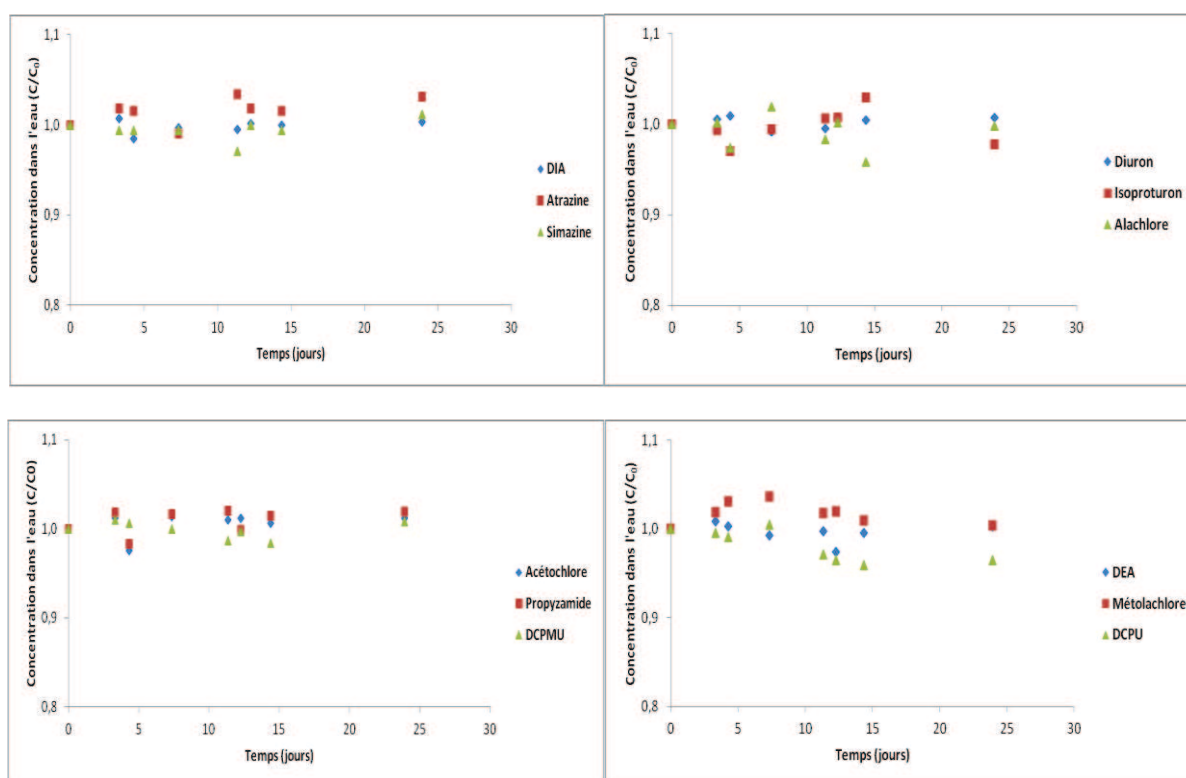


Figure 56 :  volution des concentrations des pesticides dans la phase aqueuse (ratio C/C_0) du bécher témoin.

Pour la majorité des composés, les coefficients de variations (CV) des concentrations, pour les 15 mesures effectuées, ne sont pas très élevés, le maximum étant observé pour le DCPMU, avec un CV de 3,2 %. Il est donc possible de conclure qu'aucune disparition des composés n'a été observée dans le bécher témoin. Ainsi, en présence de Chemcatcher

équipés (C18/PES), toute variation de concentration, observée dans la phase aqueuse, sera directement reliée à une accumulation des composés dans l'échantillonneur.

La Figure 57 présente les cinétiques de disparition des composés dans la phase aqueuse en présence de Chemcatcher équipés (C18/PES).

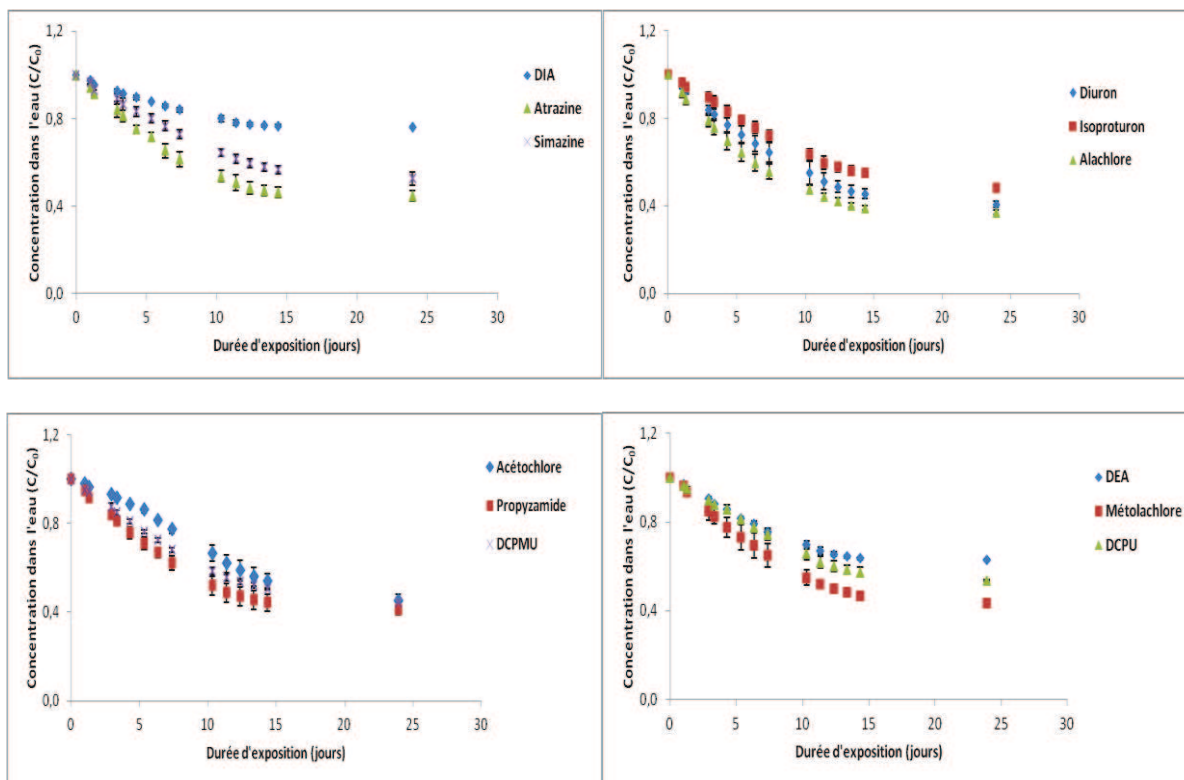


Figure 57 : Cinétiques de disparition des composés dans la phase aqueuse en présence du Chemcatcher (C18/PES) (n=3).

Une décroissance des concentrations dans la phase aqueuse est observée pour tous les composés. Ceci est dû à leur accumulation dans l'échantillonneur passif. Toutes les courbes comprennent une phase linéaire de décroissance (13 à 14 jours selon les composés), suivie d'une phase curviligne (non visible ici, car il n'y a pas eu de prélèvements) et atteignent enfin la phase d'équilibre thermodynamique, où la concentration dans la phase aqueuse reste constante. Les concentrations mesurées au bout de 24 jours sont considérées comme étant les valeurs au point d'équilibre. Selon la molécule, différents comportements sont observés en présence de l'échantillonneur. Par exemple, la décroissance plus importante de la concentration de l'atrazine par rapport à la DIA ou encore du métolachlore par rapport à la DEA, montrent la différence d'affinité de ces molécules pour l'échantillonneur.

Afin de calculer les constantes cinétiques relatives à la disparition des composés dans la phase aqueuse, la forme linéarisée du modèle cinétique de premier ordre est utilisée pour décrire la décroissance des concentrations des analytes dans l'eau : $\ln(C_w/C_{w0}) = -(k_{acc} + k_d) t$

La régression linéaire simple (intersection non forcée à l'origine) est utilisée pour modéliser les données obtenues. La Figure 58 présente l'allure des droites de régression obtenues après modélisation.

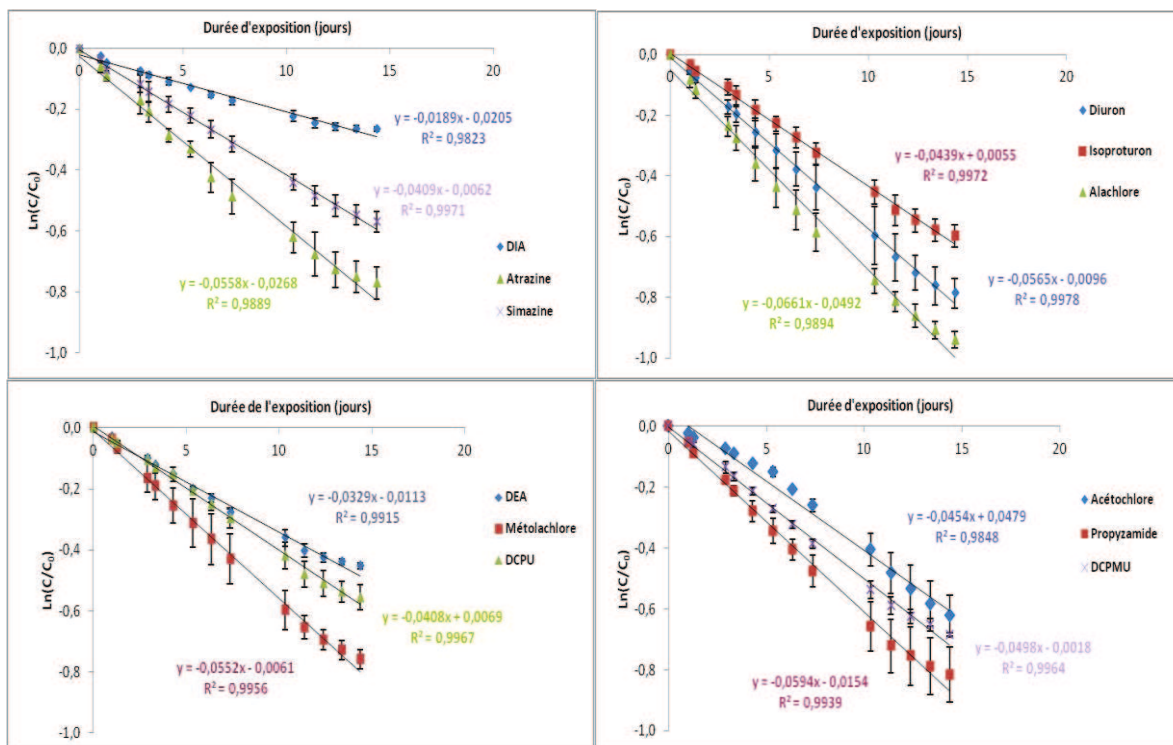


Figure 58 : Forme linéarisée du modèle cinétique de premier ordre décrivant la disparition des pesticides de la phase aqueuse (n=3).

Etant donné qu'aucune dégradation des composés dans la phase aqueuse n'a été observée, la cinétique de disparition de chaque composé dans l'eau en présence du Chemcatcher est simplement décrite par la constante k_{acc} . La pente des différentes droites de régression décrites ci-dessus définit la constante cinétique de disparition (k_{acc}) de chaque composé.

Les valeurs des constantes cinétiques d'accumulation (k_{acc}) calculées dans la zone linéaire et les constantes cinétiques de partage phase réceptrice-eau ($K_{s/w}$) déterminées au point d'équilibre ($T=24$ jours) sont présentées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Constantes cinétiques d'accumulation (k_{acc}) et de partage ($K_{s/w}$).

Molécule	Log k_{acc} (j^{-1}) (n=3)	Log $K_{s/w}$ (n=3)
DIA	$-1,72 \pm 0,05$	$3,63 \pm 0,01$
DEA	$-1,47 \pm 0,03$	$3,91 \pm 0,01$
Simazine	$-1,39 \pm 0,03$	$4,09 \pm 0,05$
Atrazine	$-1,25 \pm 0,05$	$4,23 \pm 0,04$
DCPU	$-1,39 \pm 0,04$	$4,08 \pm 0,01$
Isoproturon	$-1,36 \pm 0,03$	$4,17 \pm 0,03$
DCPMU	$-1,30 \pm 0,02$	$4,24 \pm 0,04$
Diuron	$-1,24 \pm 0,05$	$4,30 \pm 0,03$
Acétochlore	$-1,34 \pm 0,06$	$4,23 \pm 0,05$
Métolachlore	$-1,26 \pm 0,01$	$4,26 \pm 0,03$
Alachlore	$-1,17 \pm 0,02$	$4,37 \pm 0,02$
Propyzamide	$-1,22 \pm 0,02$	$4,30 \pm 0,04$

Calcul des taux d'échantillonnage

Le calcul des taux d'échantillonnage est effectué selon 2 méthodes comme décrit dans la partie 3c du chapitre 2 (Calibration en milieu non-renouvelé: mode batch).

- méthode 1, pour laquelle le R_s est basé sur les constantes d'accumulation (k_{acc}) et le volume d'eau (V_w) : $R_s = k_{acc} V_w$

- méthode 2, pour laquelle le R_s est déterminé à partir du volume de la phase réceptrice (V_s) et des constantes k_{acc} et $K_{s/w}$: ($R_s = k_e V_s K_{s/w}$). Les valeurs de R_s calculées par ces deux méthodes sont comparées aux valeurs obtenues par la méthode de calibration en milieu renouvelé, servant de méthode de référence (Figure 59).

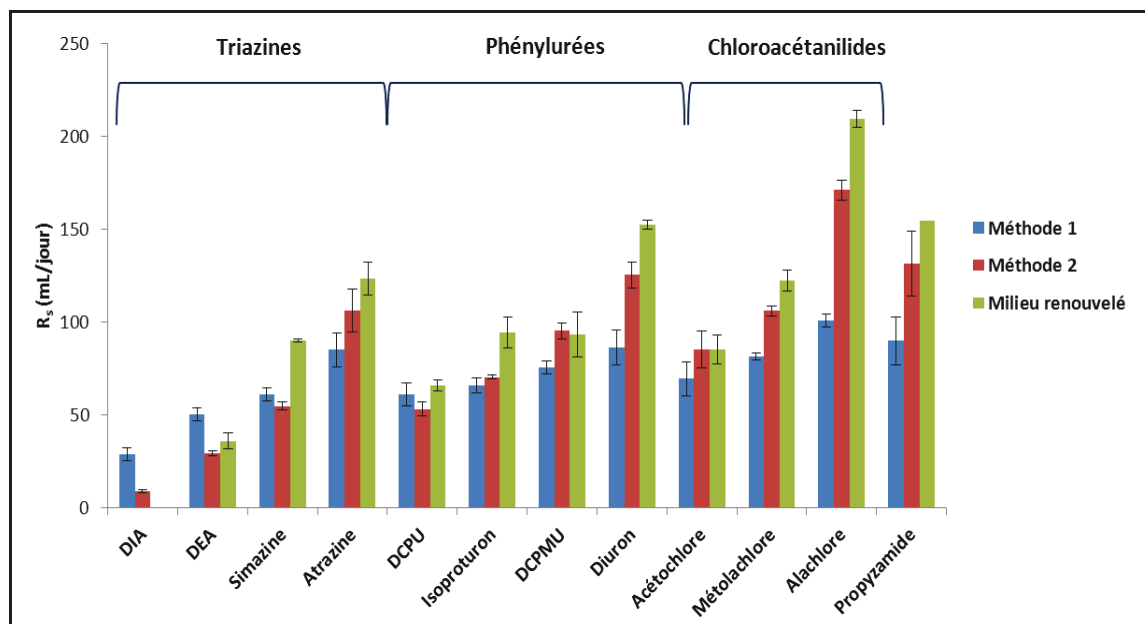


Figure 59 : Comparaison des taux d'échantillonnage déterminés en milieu renouvelé (échelle pilote; n=2) et non-renouvelé, calculés par les méthodes 1 et 2 (n=3);

La comparaison des taux d'échantillonnage obtenus par les différentes méthodes est proposée par classe de même famille chimique (Figure 59). Pour la famille des triazines, aucune valeur référence n'est précisée pour la DIA ($\text{Log}K_{ow}=1,15$) car il n'a pas été possible de déterminer le R_s en raison d'une période d'accumulation linéaire réduite. Cependant, le R_s de la DIA calculé avec la méthode 2 est environ trois fois inférieur à celui déterminé par la méthode 1. Pour la DEA ($\text{Log}K_{ow}=1,5$), la méthode 2 conduit à une meilleure approche du R_s tandis que la première méthode surestime le taux d'échantillonnage. Même observation pour la simazine ($\text{Log}K_{ow}=2,2$), alors que pour l'atrazine ($\text{Log}K_{ow}=2,7$), le taux d'échantillonnage issu de la méthode 2 est relativement plus proche de la valeur référence. Pour les composés de la famille des phénylurées, le R_s du composé le plus polaire le DCPU ($\text{Log}K_{ow}=2,4$) est nettement mieux définie par la méthode 1. Pour l'isoproturon ($\text{Log}K_{ow}=2,5$), deux méthodes donnent le même résultat, bien qu'inférieur d'un facteur 1,3 par rapport au R_s de référence. Pour les molécules les moins polaires, la DCPMU ($\text{Log}K_{ow}=2,7$) et le diuron ($\text{Log}K_{ow}=3,5$), la méthode 2 semble mieux convenir. Pour la famille des chloroacétanilides, c'est à nouveau la méthode 2 qui est la plus appropriée, et il en est de même pour la propyzamide.

Les rapports entre les valeurs des taux d'échantillonnage de référence avec ceux des méthodes décrites ici ($R_{s\text{réf}}/R_{s\text{méth1}}$ et $R_{s\text{réf}}/R_{s\text{méth2}}$), varient respectivement de 0,7 à 2,1 et de 1 à 1,6. L'écart est donc plus important pour le premier rapport ($R_{s\text{réf}}/R_{s\text{méth1}}$), et est plus

accentué pour les molécules les moins polaires telles que la propyzamide, l'alachlore et le diuron.

Si la méthode 1 ne permet pas d'avoir une bonne approche du R_s , cela peut s'expliquer par le choix de l'hypothèse de départ basée sur l'accumulation des composés dans le Chemcatcher sous contrôle de la résistance de la couche limite d'eau.

Pour les Chemcatcher polaires, une étude de l'influence de la vitesse d'écoulement de l'eau sur la capacité d'échantillonnage du Chemcatcher équipé d'un adsorbant SDB-XC sans membrane de diffusion, a montré que les conditions hydrodynamiques avaient une faible influence sur l'accumulation des composés hydrophiles, et que leur accumulation n'était que faiblement sous le contrôle de la résistance de la couche limite d'eau (Gunold et al, 2008). Néanmoins, selon la classe chimique des molécules, les comportements, dans l'eau et dans la membrane de diffusion peuvent être différents. L'accumulation peut être sous le contrôle d'un seul paramètre limitant (couche limite d'eau ou membrane) ou des deux paramètres en même temps (selon les propriétés des molécules ou de la magnitude de turbulence de l'eau).

Ainsi, la méthode 2 ne permet évidemment pas d'obtenir des R_s similaires à la méthode de référence, mais permet d'avoir une approche satisfaisante comparée à la méthode 1.

Conclusion

La calibration des Chemcatcher (C18/PES) en milieu non-renouvelé a permis de déterminer, via deux méthodes de calculs distinctes, les taux d'échantillonnage de 12 pesticides polaires. Les taux d'échantillonnage calculées à partir de la méthode 1, basée sur l'hypothèse que la capacité d'échantillonnage du Chemcatcher est entièrement sous le contrôle des conditions hydrodynamiques, sont moins proches des valeurs de références (calibration en milieu renouvelé). Pour la deuxième méthode de calcul, basée sur l'hypothèse de l'existence de conditions d'échange isotropique au sein du Chemcatcher, et sur la supposition que les interactions molécules-Empore disque C18 sont exclusivement des interactions hydrophobes, les taux d'échantillonnage, ainsi calculés, sont relativement plus proches des valeurs de référence (milieu renouvelé). Étant donné que cette dernière méthode nécessite la connaissance du volume de la phase réceptrice, cette méthode reste limitée à la phase C18, car pour les autres phases (notamment SDB-RPS et SDB-XC), il n'existe pas de méthode de calcul du volume de la phase du polymère. Cependant, le caractère de plus en plus polaire des pesticides mis sur le marché, nécessite l'utilisation de phases SPE polymériques privilégiant, pour une meilleure rétention, les interactions polaires avec les molécules. Dans une perspective de recherche de méthodes simples de calibration des Chemcatcher polaires, et pour l'obtention de taux d'échantillonnage élevés, il serait intéressant d'approfondir les possibilités pour définir les volumes des phases réceptrices, mais aussi de réaliser des calibrations en milieu non-renouvelé avec un nombre plus important de molécules, afin de déterminer les limites d'applicabilité de cette méthode qui repose sur des hypothèses à vérifier (échange isotropique, notamment).

I.2 : POCIS

a. Calibration échelle pilote en milieu renouvelé

Dans cette section sont présentés les résultats obtenus lors de la calibration des POCIS en laboratoire sur un pilote fonctionnant en flux continu.

Concentrations dans l'eau

Comme pour la calibration des Chemcatcher à échelle pilote, l'évolution des concentrations des différents composés dans la phase aqueuse est suivie pendant la période d'exposition. Le Tableau 30 présente les concentrations moyennes des composés et leurs coefficients de variation (CV) calculés pour 15 jours d'expérience. Sur les 60 composés étudiés, 48 molécules présentent un CV inférieur ou égal à 10%. Les variations les plus importantes sont observées pour le trifloxystrobine (19%), la boscalide (23%) et la napropamide (36%). Les coefficients de variation sont inférieurs à 20% pour la majorité des composés, et les niveaux de concentration dans l'eau sont donc considérés stables pendant la toute la durée de la calibration.

Tableau 30 : Concentrations moyennes des pesticides dans la phase aqueuse durant la période d'exposition.

Composé	C _w (µg/L) (n=9)	CV (%)	Composé	C _w (µg/L) (n=9)	CV (%)
Desmétryne	0,778	3%	Flusilazole	0,431	6%
Hexazinon	1,218	3%	Diféconazole	0,389	6%
Terbutryne	0,639	3%	Métalaxyl	0,658	6%
Prométryne	0,703	3%	Alachlore	0,790	6%
DET	0,971	3%	Tébuconazole	0,960	6%
Métamitron	0,532	3%	Propiconazole	0,559	6%
Atrazine	0,880	3%	Isoproturon	1,199	7%
Métribuzine	0,607	4%	Acétochlore	0,843	7%
Amétryne	0,795	4%	Diméthénamide	0,604	7%
Isoproturon-CH ₃	1,158	4%	Prosulfocarbe	0,336	7%
DEA	1,220	4%	Prochloraze	0,333	7%
Cyproconazole	0,658	4%	Azoxystrobine	0,586	7%
Penconazole	0,568	4%	Chlortoluron	1,045	8%
Simazine	0,918	4%	Linuron	1,020	8%
Cyprodynil	0,319	4%	Isoproturon-2CH ₃	1,255	8%
Méthabenzthiazuron	0,582	4%	Monuron	0,747	9%
Terbutylazine	0,973	4%	Propanil	0,421	9%
Propazine	0,852	4%	Isoxabène	0,639	10%
Métoxuron	0,657	4%	Chloroxuron	0,491	11%
Imazaméthabenz méthyl	0,573	5%	Néburon	0,387	11%
Hexaconazole	0,573	5%	Diuron	0,890	12%
Métolachlore	0,964	5%	Monolinuron	0,529	13%
Azaconazole	0,593	5%	Bitertanol	0,447	13%
DIA	1,337	5%	Fenpropimorphe	0,190	14%

Imazalil	0,296	5%	Epoxiconazole	0,587	14%
Sébutylazine	0,842	5%	Métobromuron	0,600	15%
Métazachlore	1,007	5%	Tétraconazole	0,808	15%
Metconazole	0,619	5%	Trifloxystrobine	0,136	19%
Propyzamide	1,047	6%	Boscalide	0,761	23%
Cyanazine	0,987	6%	Napropamide	1,016	36%

Cinétiques d'accumulation dans les POCIS

L'analyse du POCIS témoin n'a révélé aucune présence de pesticide. Afin de décrire l'accumulation des pesticides dans les POCIS, le modèle de régression linéaire (avec interception à l'origine) est utilisé pour représenter les masses d'analyte accumulées en fonction du temps. La pente de la droite de régression correspond donc à la vitesse cinétique d'accumulation. Différents comportements d'accumulation des composés dans les échantillonneurs POCIS sont observés parmi les 60 molécules étudiées.

Deux composés de la famille des urées substituées, le monuron ($\text{LogK}_{\text{ow}}=1,94$) et le métoxuron ($\text{LogK}_{\text{ow}}=1,64$), présentent une phase d'échantillonnage intégrative de 5 jours, suivi d'une phase curviligne comprise entre 5 et 9 jours et enfin une phase d'équilibre entre le 9^{ème} et le 15^{ème} jour d'exposition (Figure 60). Pour ces deux composés, les quantités obtenues au 21^{ème} jour d'exposition (en rouge) sont nettement inférieures aux valeurs obtenues au 15^{ème} jour et ne sont pas prises en compte dans la courbe décrivant l'accumulation. La quantité plus faible, observée pour ce dernier jour d'exposition, pourrait être liée à un relargage de ces molécules par le POCIS, plutôt qu'à une mauvaise accumulation de ces composés. En effet, un fin biofilm s'est formé sur les deux surfaces d'échange des POCIS, déployés en triplicat durant 21 jours. Cependant, ce phénomène ne pourrait être à l'origine du résultat observé, car pour les autres molécules (Figure 61 à Figure 63), l'allure des courbes d'accumulation ne ressemblent pas à celle du métoxuron et du monuron. La première hypothèse semble donc plus plausible. La nature des interactions entre les fonctions chimiques de la phase adsorbante du POCIS (HLB) et la structure moléculaire du métoxuron et du monuron pourraient expliquer le phénomène de réversibilité spécifique observé. Néanmoins, à ce stade d'étude, des expériences supplémentaires seraient nécessaires afin d'étayer ce résultat.

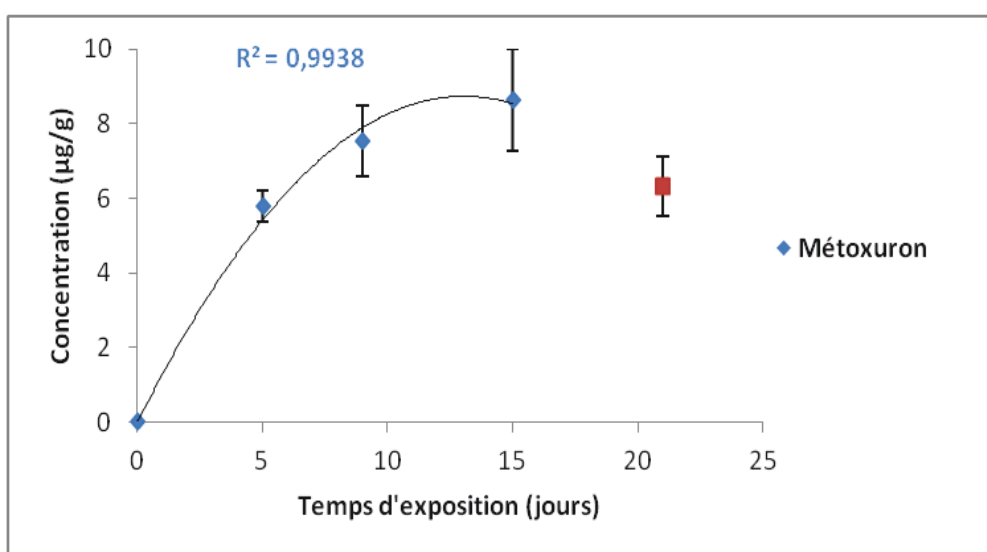


Figure 60 : Accumulation du métoxuron dans le POCIS (n=3).

Pour 6 composés, le flusilazole ($\text{LogK}_{ow}=3,7$), le cyprodinyl ($\text{LogK}_{ow}=4$), le prochloraze ($\text{LogK}_{ow}=4,1$), le bitertanol ($\text{LogK}_{ow}=4,2$), le diféconazole ($\text{LogK}_{ow}=4,3$) et la trifloxystrobine ($\text{LogK}_{ow}=4,5$), présentent des temps de latence relativement importants, caractérisés par des zones d'accumulation non-linéaires (Figure 61). Ce temps de latence correspond au temps nécessaire à l'établissement d'un gradient linéaire constant entre la phase réceptrice du POCIS et la phase aqueuse. Il correspond au temps initialement nécessaire à une molécule pour traverser la couche limite d'eau située sur la surface d'échange du POCIS, la membrane de diffusion poreuse en PES ($0,1\mu\text{m}$) et l'interface membrane-phase réceptrice, avant d'atteindre celle-ci. Le temps de déphasage est très dépendant des propriétés chimiques des molécules, et surtout de leurs interactions avec la membrane de diffusion en PES.

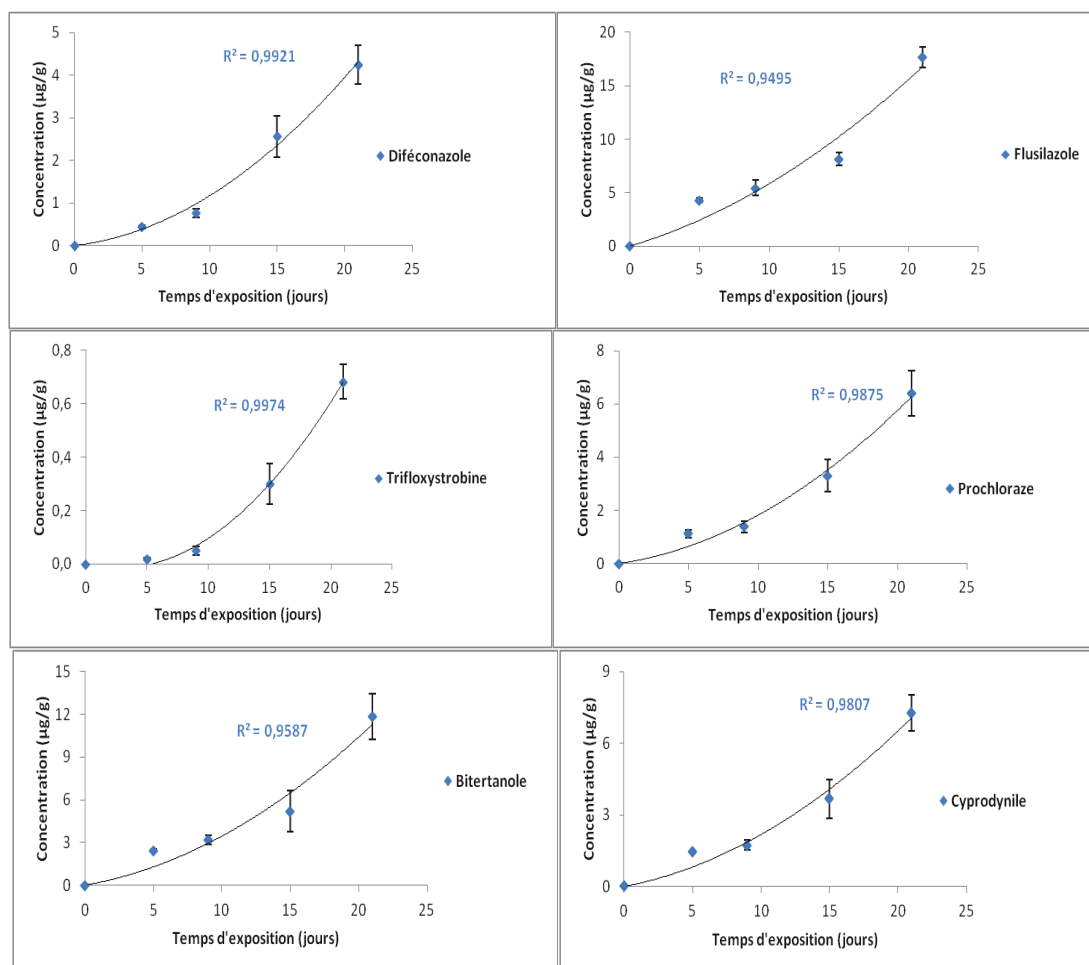


Figure 61 : Accumulation non-linéaire dans le POCIS du flusilazole, cyprodinyl, prochloraze, bitertanol, diféconazole et la trifloxystrobine.

Ce comportement pourrait être dû à une faible affinité de ces molécules pour la membrane de diffusion en PES du POCIS (Vermeirssen et al, 2012 ; Harman et al, 2008). L'accumulation de ces molécules dans la phase réceptrice du POCIS est donc très lente à cause d'une faible diffusion à travers la membrane en PES, en raison de faibles interactions chimiques entre le polymère constituant la membrane de diffusion et la structure chimique des composés cibles. On peut toutefois remarquer que le POCIS a une très faible affinité pour la molécule la moins polaire, la trifloxystrobine ($\text{LogK}_{ow}=4,5$) et est faiblement efficace pour piéger le diféconazole ($\text{LogK}_{ow}=4,3$). L'échantillonnage de ces composés par le POCIS en milieu réel peut se solder par un temps de latence plus important que celui observé en laboratoire, avec pour conséquence une plus faible capacité de screening pour ces

composés cibles. Ceci a aussi pour conséquence un déphasage du temps à partir duquel le R_s est réellement applicable pour calculer la concentration moyenne du pesticide.

Pour 16 composés, l'échantillonnage par le POCIS est intégratif pendant toute la durée de l'expérience: azoxystrobine ($\text{LogK}_{ow}=2,5$), boscalide ($\text{LogK}_{ow}=2,96$), métamitronne ($\text{LogK}_{ow}=0,83$), propanil ($\text{LogK}_{ow}=3,07$), diméthénamide ($\text{LogK}_{ow}=2,15$), terbuthylazine ($\text{LogK}_{ow}=3,21$), métalaxyl ($\text{LogK}_{ow}=1,7$), métribuzine ($\text{LogK}_{ow}=1,7$), méthabenzthiazuron ($\text{LogK}_{ow}=2,64$), néburon ($\text{LogK}_{ow}=4,1$), fenpropimorphe ($\text{LogK}_{ow}=4,93$), propiconazole ($\text{LogK}_{ow}=3,72$), cyproconazole ($\text{LogK}_{ow}=2,9$), le tétraconazole ($\text{LogK}_{ow}=3,56$), l'azaconazole ($\text{LogK}_{ow}=2,32$) et l'époxyconazole ($\text{LogK}_{ow}=3,44$). La Figure 62 illustre les droites d'accumulation de quelques molécules (l'accumulation de l'ensemble des molécules est présentée en annexe 7).

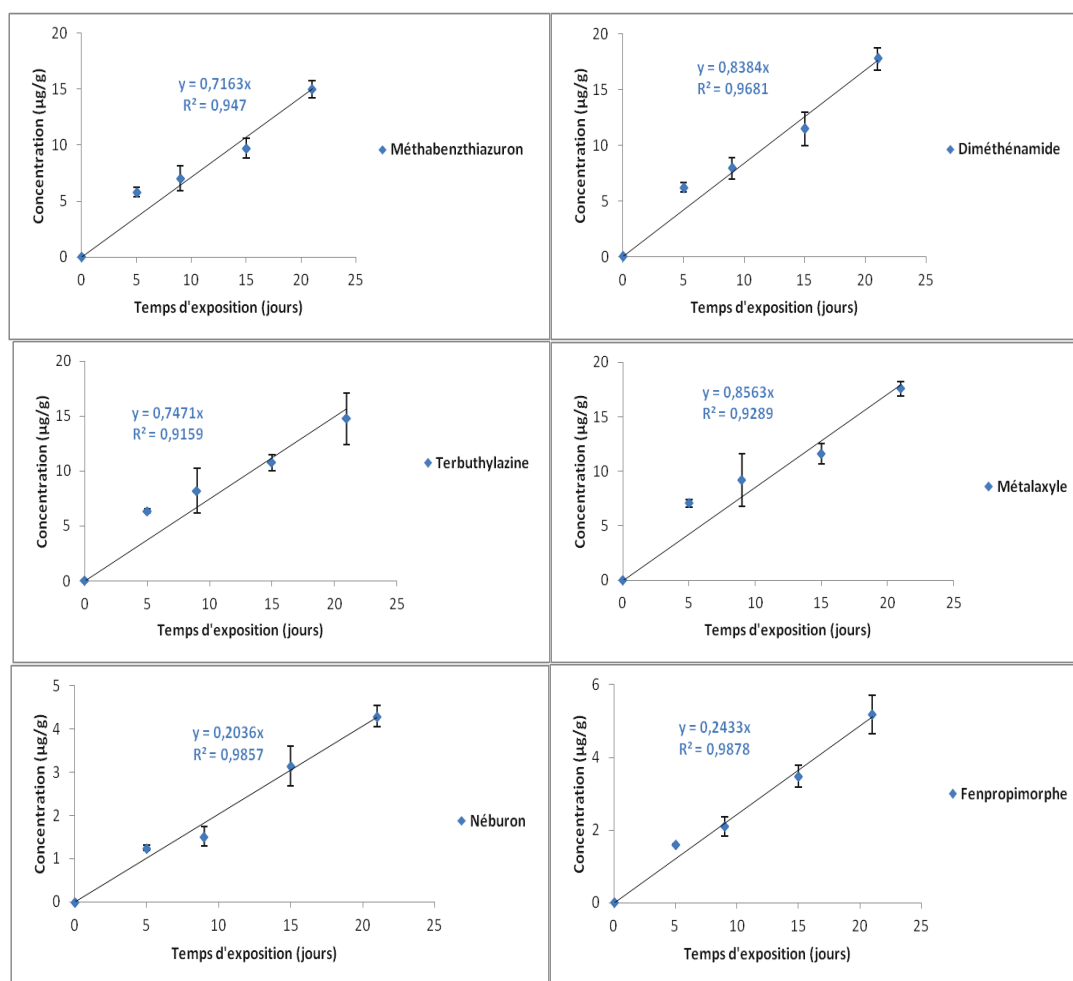


Figure 62 : Exemples d'accumulation du méthabenzthiazuron, de la diméthénamide, de la terbuthylazine, du métalaxyl, du néburon, et de la fenpropimorphe dans le POCIS..

De faibles accumulations sont obtenues pour le néburon et le fenpropimorphe, molécules les moins polaires présentant un LogK_{ow} supérieur à 4. Ces résultats démontrent la faible efficacité du POCIS pour échantillonner des molécules très peu polaires. En général, cette classe de composés est mieux échantillonnée par le SPMD ou le Chemcatcher apolaire équipé d'une membrane en LDPE. Pour les 36 composés restant, un fonctionnement intégratif de 15 jours d'exposition est observé pour le POCIS : acétochlore, alachlore, métazachlore, métolachlore, propyzamide, napropamide, amétryne, atrazine, cyanazine, desmétryne, DEA, DET, DIA, prométryne, propazine, terbutryne, sébuthylazine, simazine,

prosulfocarbe, chloroxuron, chlortoluron, diuron, linuron, isoproturon, isoproturon-CH₃, isoproturon-2CH₃, métobromuron, monolinuron, metconazole, hexaconazole, penconazole, tébuconazole, hexazinon, imazalil, imazaméthabenz méthyl et l'isoxabène. La Figure 63 présente les courbes d'accumulation de quelques molécules. On peut noter que le point d'équilibre thermodynamique est atteint au bout de 21 jours d'exposition pour des molécules appartenant à différentes familles chimiques et ayant des propriétés variées. Par exemple, les chloroacétanilides, alachlore (LogK_{ow}=3,5) et acétochlore (LogK_{ow}=3), les triazines, atrazine (LogK_{ow}=2,6) et DIA (LogK_{ow}=1,2), les azoles, metconazole (LogK_{ow}=3,9) et imazalil (LogK_{ow}=3,8). Ces résultats montrent que l'obtention du point d'équilibre à 21 jours pour toutes ces molécules pourtant très différentes les unes des autres, implique des mécanismes d'interaction avec le POCIS identiques pour tous ces composés, selon les conditions expérimentales d'exposition (v=11,5 cm/s ; T= 21°C). Les accumulations les plus faibles sont observées pour l'imazalil et la DIA.

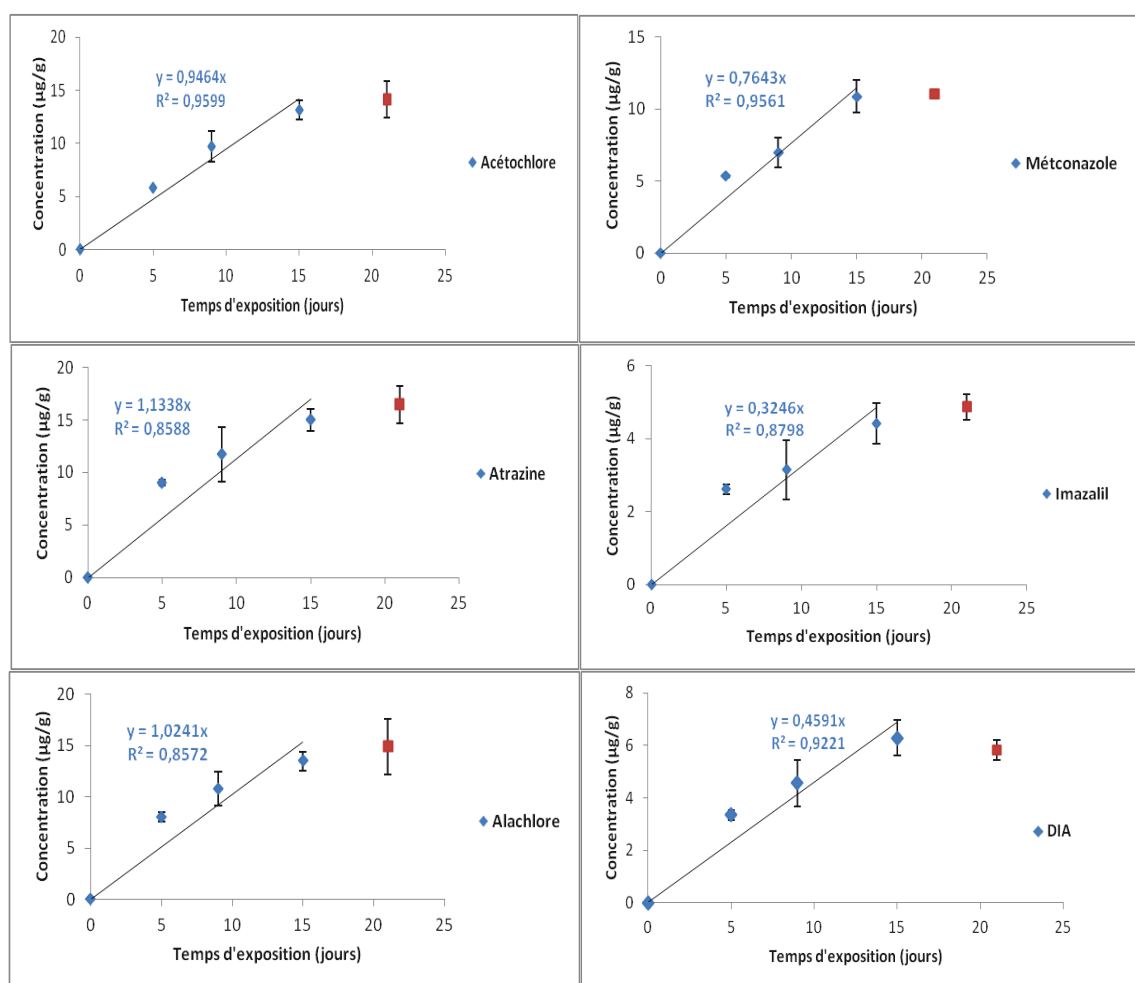


Figure 63 : Exemples d'échantillonnage intégratif du POCIS pour le prométryne, la terbutryne, la DIA, l'acétochlore, l'alachlore, l'imazalil, l'atrazine et le metconazole.

Comparaison des taux d'échantillonnage calculés

Le fonctionnement intégratif du POCIS observé pour la majorité des composés ciblés et le maintien d'une concentration stable dans l'eau, permet de déterminer les taux d'échantillonnage. Pour les droites d'accumulation s'échelonnant sur 21 jours, les pentes sont recalculées pour une zone linéaire réduite à 15 jours (16 composés), afin de pouvoir

homogénéiser les calculs et comparer avec les 36 autres molécules dont l'échantillonnage intégratif par le POCIS est limité à 15 jours. Pour lemonuron, métoxuron, et les 6 composés possédant des accumulations non linéaires à cause d'importants temps de latence, les taux d'échantillonnage n'ont pas été calculés.

Les R_s sont calculés en divisant les pentes des droites d'accumulation sur 15 jours par les concentrations moyennes calculées sur la durée d'exposition. Les R_s déterminés pour les différents composés sont présentés Tableau 31.

Tableau 31 : Taux d'échantillonnage (R_s) calculés pour 52 molécules lors de la calibration en laboratoire du POCIS « version pharmaceutique ».

Composés	R_s (mL/jour)	CV (n=3)	Composés	R_s (mL/jour)	CV (n=3)
Acétochlore	223	9%	Isoxabène	206	9%
Alachlore	256	12%	Linuron	141	14%
Amétryne	271	12%	Métalaxyle	264	15%
Atrazine	254	14%	Métamitron	148	13%
Azaconazole	277	12%	Métazachlore	256	16%
Azoxystrobine	154	14%	Métconazole	245	9%
Boscalide	178	19%	Méthabenzthiazuron	244	12%
Chloroxuron	87	22%	Métobromuron	217	14%
Chlortoluron	252	12%	Métolachlore	268	14%
Cyanazine	252	15%	Métribuzine	219	12%
Cyproconazole	271	13%	Monolinuron	215	16%
DEA	133	14%	Napropamide	271	20%
DET	254	14%	Néburon	104	12%
DIA	68	12%	Penconazole	279	8%
Desmétryne	251	14%	Prométryne	276	12%
Diméthénamide	271	11%	Propanile	134	16%
Diuron	257	17%	Propazine	317	16%
Epoxiconazole	262	11%	Propiconazole	246	10%
Fenpropimorphe	250	8%	Propyzamide	195	15%
Héxaconazole	285	9%	Prosulfocarbe	71	16%
Hexazinon	207	14%	Sebuthylazine	281	13%
Imazalil	216	14%	Simazine	218	15%
Imazaméthabenz méthyl	174	15%	Tébuconazole	189	10%
Isoproturon	237	14%	Terbuthylazine	163	14%
Isoproturon-2CH ₃	183	16%	Térbutryne	292	11%
Isoproturon-CH ₃	215	11%	Tétraconazole	139	15%

Les taux d'échantillonnage obtenus varient entre 68 (DIA) et 317 mL/j (propazine). Sur l'ensemble des composés, seulement trois molécules ont un R_s inférieur à 100 mL/j, la DIA (68 mL/j), le prosulfocarbe (71 mL/j) et le chloroxuron (87 mL/j). Les valeurs élevées des R_s observées pour la majorité des composés cibles démontrent que le POCIS (version pharmaceutique) est très efficace pour échantillonner une large gamme de composés aux

propriétés physico-chimiques variées. La Figure 64 décrit la capacité d'échantillonnage du POCIS en fonction de l'hydrophobicité des pesticides étudiés.

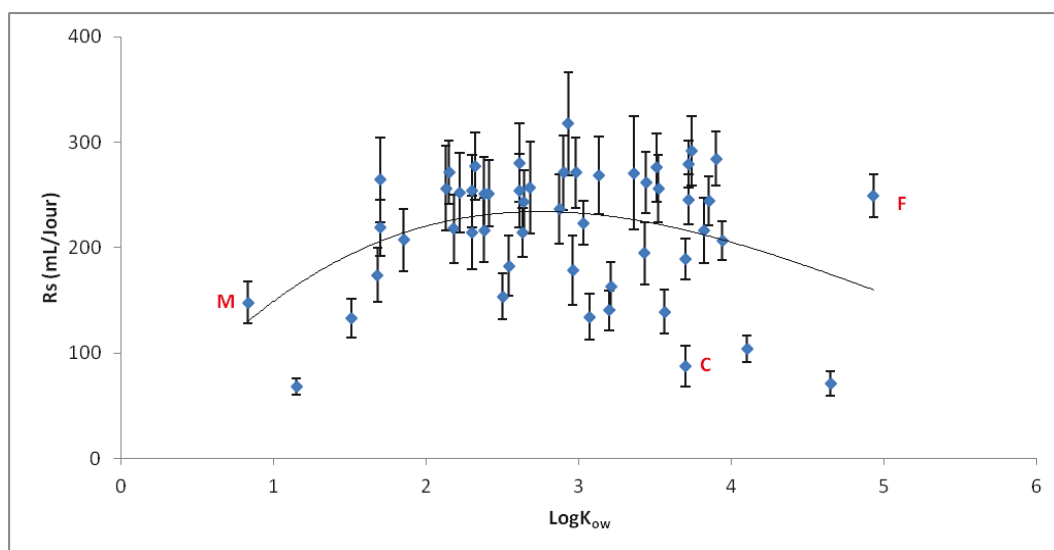


Figure 64 : Relation entre les taux d'échantillonnage du POCIS et l'hydrophobicité (LogK_{ow}) des pesticides étudiés (M=métamitron; C=chloroxuron; F=fenpropimorphe).

Le R_s croît en fonction de l'hydrophobicité des molécules jusqu'à atteindre un plateau compris dans l'intervalle de LogK_{ow} entre 1,7 et 3,7. La capacité d'accumulation du POCIS décroît ensuite au-delà d'un LogK_{ow} supérieur à 3,7, à l'exception du fenpropimorphe ($\text{LogK}_{ow}=4,92$; $R_s=249$ mL/j) et du chloroxuron ($\text{LogK}_{ow}=3,7$; $R_s=87$ mL/j) (Figure 64). On peut aussi noter une exception pour le R_s du métamitron ($\text{LogK}_{ow}=0,83$; $R_s=148$ mL/j) qui est supérieur au R_s de la DIA ($\text{LogK}_{ow}=1,2$; $R_s=68$ mL/j), pourtant moins polaire que le métamitron. Des observations similaires sont notées par d'autres auteurs qui ont effectué la calibration du POCIS pour d'autres polluants organiques polaires (Thomatou et al, 2011 ; Fauvelle et al, 2010; Mazzella et al, 2007). Cependant, pour les molécules, dont le LogK_{ow} est situé entre 1,7 et 3,7, le plateau observé pour le taux d'échantillonnage est très variable, et est compris en moyenne entre 140 et 317 mL/j. Cette variabilité est sans doute due à une différence des classes chimiques auxquelles appartiennent les molécules. Afin de mieux visualiser le comportement du POCIS vis-à-vis des molécules appartenant à une même famille chimique, les R_s sont représentés pour les 4 grandes familles chimiques : triazines, urées, azoles et amides (Figure 65).

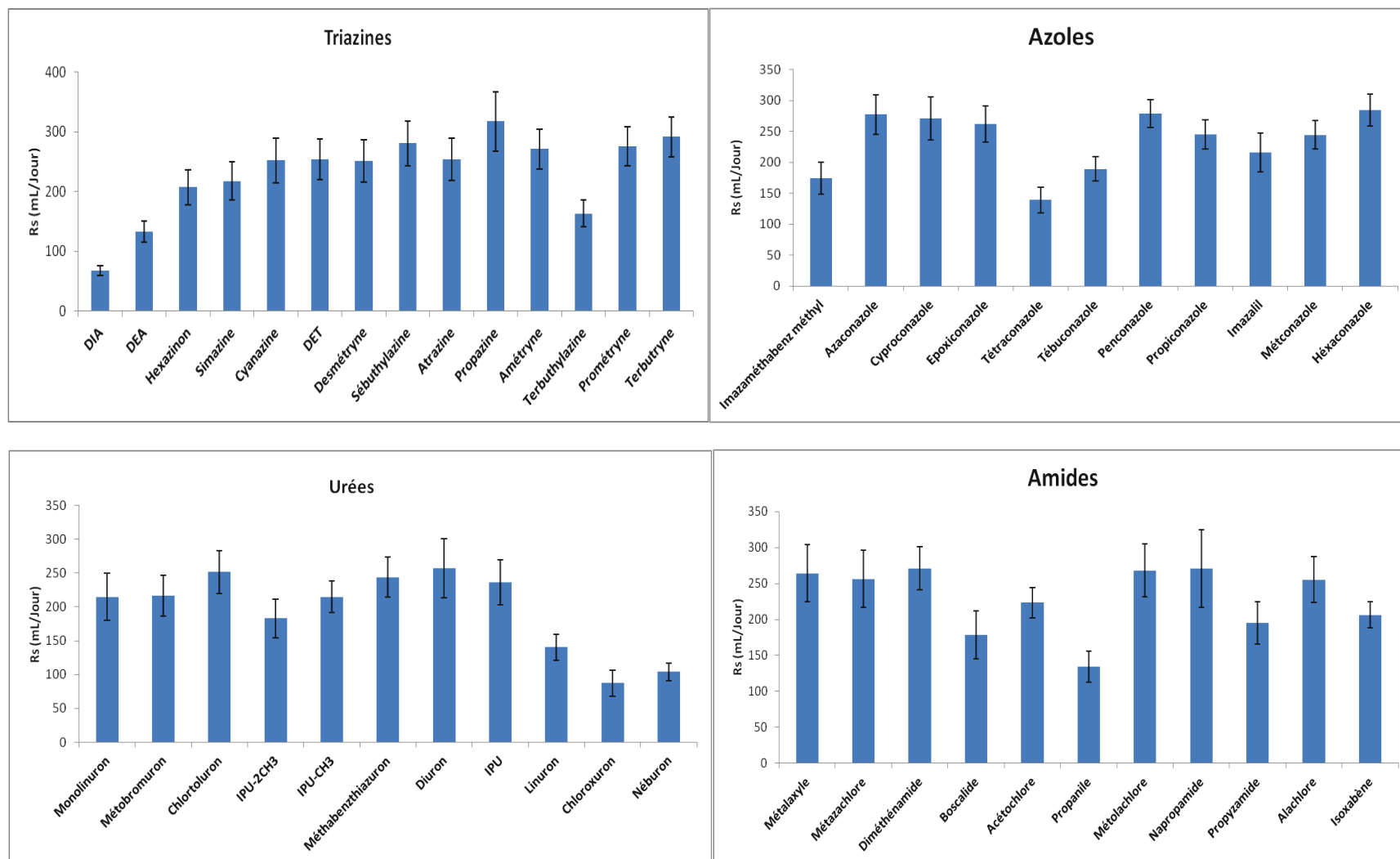


Figure 65 : Taux d'échantillonnage des POCIS classés par familles chimiques de pesticides, du plus polaire au moins polaire (n=3).

Dans le cas des triazines, le LogK_{ow} est compris entre 1,2 (DIA) et 3,7 (terbutryne). On observe une augmentation du taux d'échantillonnage en fonction de l'hydrophobicité (LogK_{ow}), jusqu'à atteindre un plateau situé à partir d'un LogK_{ow} de 2,2 (cyanazine), et qui s'étend jusqu'à la molécule la moins polaire, la terbutryne. On peut toutefois noter une exception dans le cas de la terbuthylazine ($\text{LogK}_{\text{ow}} = 3,2$; $R_s = 163,3 \text{ mL/j}$), dont le R_s est plus faible que la valeur moyenne du taux d'échantillonnage calculée à partir des R_s des molécules situées sur ce plateau, soit 272 mL/j .

L'hydrophobicité des composés de la famille des azoles est compris entre 1,7 (imazaméthabenz méthyl) et 3,9 (hexaconazole), alors que le R_s varie entre 139 mL/j (tétraconazole) et 284 mL/j (hexaconazole). A l'image des triazines, le R_s croît avec l'hydrophobicité jusqu'à atteindre un palier où le taux d'échantillonnage reste relativement constant. Ce palier est compris dans un intervalle de LogK_{ow} de [2,3-3,9]. Sur ce plateau, le taux d'échantillonnage pour toutes les molécules est supérieur à 200 mL/j , à l'exception du tétraconazole ($\text{LogK}_{\text{ow}} = 3,6$; $R_s = 139 \text{ mL/j}$) et du tébuconazole ($\text{LogK}_{\text{ow}} = 3,7$; $R_s = 189 \text{ mL/j}$), ce qui montre un échantillonnage moins efficace par le POCIS comparés aux autres molécules de cette même famille.

Un cas similaire est observé pour les amides, dont l'hydrophobicité varie de 1,7 (métalaxyl) à 3,9 (isoxabène). Alors que le R_s moyen des amides est d'environ 212 mL/j , des molécules comme la boscalide ($\text{LogK}_{\text{ow}} = 3$) et le propanil ($\text{LogK}_{\text{ow}} = 3,1$) présentent des valeurs plus faibles que la majorité des composés. Notons que la plupart de ces molécules appartiennent à de nombreuses sous-classes chimiques, telles que, les benzamides (propryzamide), les acétamides (napropamide), les chloroacétanilides (acétochlore), les anilides (propanil), etc. D'une sous-classe chimique à une autre, l'interaction de chaque composé avec le POCIS pourrait être très différente, et la grande diversité des structures et fonctions chimiques des pesticides est l'une des difficultés que l'on peut rencontrer lors de la modélisation de l'échantillonnage passif.

Dans le cas de molécules de la famille chimique des urées substitués, la majorité des composés appartiennent à une même sous-classe chimique, les phénylurées, et l'hydrophobicité des molécules varie entre 2,3 (monolinuron) et 4,1 (néburon). On peut noter que le R_s est relativement constant pour l'intervalle de LogK_{ow} compris entre 2,3 et 2,9 (IPU), avec une moyenne de R_s d'environ 227 mL/j . A partir de la valeur de 3,2 (linuron), le taux d'échantillonnage décroît avec l'hydrophobicité des molécules.

Le comportement du POCIS est donc très variable d'une famille chimique à une autre, et sa capacité d'échantillonnage est aussi dépendante de ces classes chimiques. En prenant en compte l'ensemble des taux d'échantillonnage déterminés pour les 4 grandes familles chimiques, on peut calculer une valeur moyenne de R_s pour chaque famille de composés (triazines, urées, azoles et amides), afin de comparer l'efficacité globale du POCIS en terme de sélectivité (Figure 66). Le taux d'échantillonnage moyen du POCIS pour les 4 classes chimiques de composés est supérieur 150 mL/j . Ceci démontre l'efficacité des POCIS à échantillonner des composés aux propriétés chimiques variées et de familles chimiques très différentes. D'autre part, en comparant le R_s moyen du POCIS pour les 4 familles chimiques, on note que l'efficacité d'échantillonnage est maximale et comparables entre les triazines (231 mL/j), les azoles (235 mL/j) et les amides (229 mL/j), tandis que pour les urées, le R_s est nettement moins important (195 mL/j).

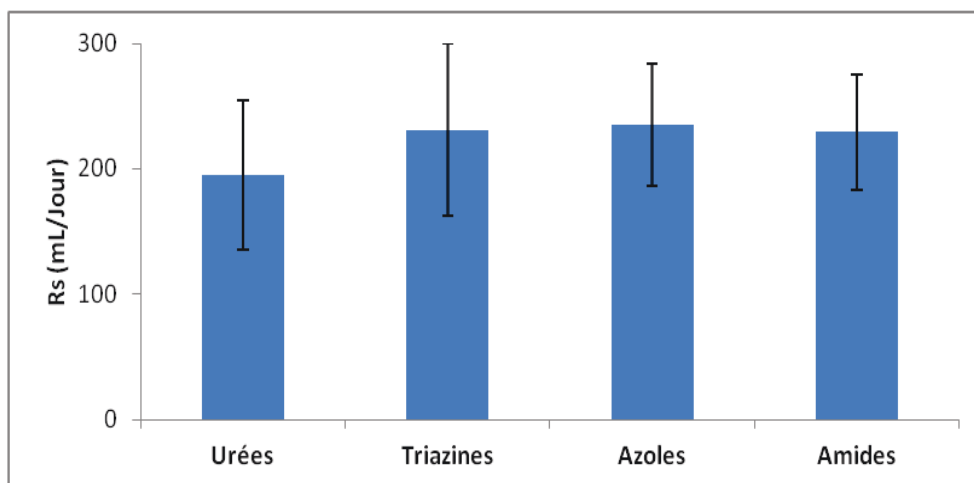


Figure 66 : Comparaison des Rs moyens du POCIS pour différentes familles chimiques : urées, triazines, azoles et amides (urées : n=11 ; triazines : n=14 ; azoles : n=11 ; amides : n=11).

Comparaison des Rs avec les données de la littérature

Les taux d'échantillonnage obtenus au cours de cette étude sont comparés aux valeurs disponibles dans la littérature ([Tableau 32](#))

Étant donné que différents montages expérimentaux et méthodes sont utilisés pour calibrer les POCIS, existant selon deux configurations standards, nos résultats sont uniquement comparés aux valeurs de R_s obtenues avec des montages fonctionnant en flux continu et utilisant des POCIS « version pharmaceutique » (OASIS-HLB). Les trois références citées dans le [Tableau 32](#) (Lissalde et al, 2011 ; Mazzella et al, 2007 ; Hernando et al, 2007) ont utilisé un montage identique, constitué d'un réservoir d'eau dans lequel sont plongés les POCIS, fixés sur un support statique. Les échantillonneurs font face à un courant d'eau généré grâce à des systèmes de pompes provoquant une entrée et une sortie continue de l'eau dans le milieu d'exposition. Soulignons que dans les expériences de calibration citées en référence, l'eau de mer est utilisée par Hernando (2009), tandis que de l'eau potable est employée par Lissalde (2011) et Mazzella (2007). La comparaison de nos valeurs de R_s obtenues pour l'atrazine, DEA, simazine, diuron, alachlore et le métolachlore, avec les données d'Hernando (2009) montrent une très grande similarité. L'auteur n'a cependant pas indiqué les conditions de température et l'ordre de grandeur de la turbulence employés au cours de l'expérience. Le POCIS semble aussi efficace en eau salée qu'en eau douce. Les valeurs obtenues par Mazzella (2007) pour les composés DEA, DIA, atrazine, simazine, acétochlore, diuron, isoproturon et isoproturon-CH₃ sont proches de nos valeurs, à l'exception du linuron et de la DET. Les écarts sont plus importants avec les valeurs présentées par Lissalde (2011), notamment pour les molécules suivantes : DIA, hexazinon, terbuthylazine, linuron, chlortoluron, isoproturon et le métolachlore. Les informations sur les conditions expérimentales de calibration ne sont cependant pas détaillées par l'auteur.

Tableau 32 : Comparaison des taux d'échantillonnage des pesticides obtenus dans cette étude avec les valeurs disponibles dans la littérature.

Composés	R _s (mL/jour)			
	Cadre de cette thèse	Lissalde et al, 2011	Mazzella et al, 2007	Hernando et al, 2007
Atrazine	254 ± 35	228 ± 41	239 ± 8	256 ± 64
DEA	133 ± 18	173 ± 19	122 ± 20	146 ± 64
DET	254 ± 34	213 ± 43	205 ± 6	-
Simazine	218 ± 32	199 ± 38	210 ± 1	239 ± 32
DIA	68 ± 8	176 ± 7	64 ± 10	-
Hexazinon	207 ± 30	159 ± 25	-	-
Métazachlore	256 ± 40	205 ± 33	-	-
Terbutylazine	163 ± 22	238 ± 36	-	-
Acétochlore	223 ± 21	241 ± 34	225 ± 16	-
Diuron	257 ± 43,5	199 ± 38	247 ± 1	256 ± 32
Isoproturon	237 ± 33	167 ± 33	218 ± 10	-
Linuron	141 ± 19	204 ± 37	236 ± 1	-
Isoproturon-CH3	215 ± 23	186 ± 35	227 ± 6	-
Azoxystrobine	154 ± 22	179 ± 21	-	-
Alachlore	256 ± 32	205 ± 4	-	247 ± 64
Chlortoluron	252 ± 31	165 ± 35	-	-
Isoproturon	236 ± 33	167 ± 33	-	-
Métolachlore	269 ± 37	182 ± 38	-	232 ± 32

Conclusion

La calibration des POCIS version pharmaceutique a été menée à l'échelle pilote, avec renouvellement continu d'une eau dopée avec 60 pesticides. Les R_s obtenus varient entre 68 mL/j (DIA) et 317 mL/j (propazine). Les taux d'échantillonnage n'ont pas été déterminés pour 6 molécules (flusilazole, cyprodinyl, prochloraze, bitertanol, diféconazole, trifloxystrobine) présentant une phase de latence assez prononcée et une accumulation non linéaire. Tandis que pour, le monuron et le métoxuron, la durée de la zone d'accumulation linéaire est inférieure à 10 jours. Les valeurs de R_s calculées pour la majorité des composés sont supérieures à 100 mL/jour, démontrant la bonne affinité et capacité des POCIS à échantillonner ces pesticides. La relation entre les taux d'échantillonnage et l'hydrophobicité des molécules (LogK_{ow}) a montré, d'une manière générale, que la capacité d'échantillonnage du POCIS est optimale pour les composés dont le LogK_{ow} est compris entre 2 et 4. La comparaison des R_s obtenus lors de notre étude avec les valeurs disponibles dans littérature montre, en général, une bonne similarité entre les taux d'échantillonnage. Les taux d'échantillonnage déterminés lors de cette étude de calibration seront utilisés lors des applications environnementales pour déterminer leur limite d'applicabilité dans différents milieux aquatiques.

I.3 : Comparaison des taux d'échantillonnage POCIS et Chemcatcher pour les pesticides

Les R_s des POCIS et des Chemcatcher ayant été déterminés pour 15 molécules communes, il est intéressant de comparer leur capacité d'échantillonnage. Les taux d'échantillonnage des pesticides obtenus, après la calibration à l'échelle pilote, pour le Chemcatcher (C18/PES) et le POCIS « version pharmaceutique » sont présentés Figure 67. On observe que les R_s des POCIS sont supérieurs d'un facteur 1,5-3,5 aux R_s des Chemcatcher. Ceci est prévisible, car les POCIS ont une surface d'échange de 41 cm^2 , alors que celle des Chemcatcher n'est que d'environ $17,5 \text{ cm}^2$.

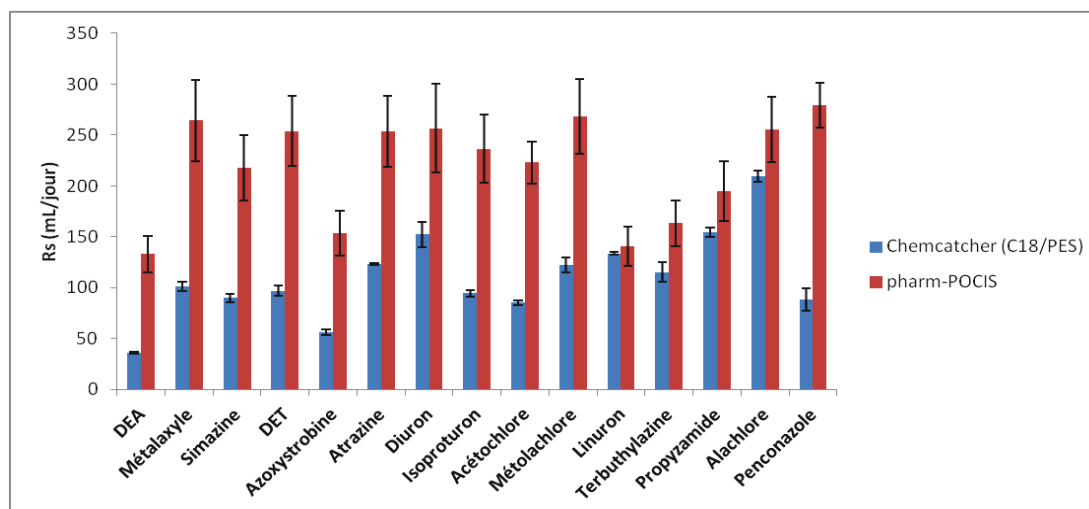


Figure 67 : Taux d'échantillonnage (mL/j) des pesticides obtenus pour les Chemcatcher (C18/PES) et les POCIS version pharmaceutique.

Afin de comparer plus objectivement l'efficacité du POCIS et du Chemcatcher, les R_s sont rapportés à l'unité de surface d'échange. Ceci revient à définir le coefficient global de transfert de masse (k_0) de chaque analyte au sein d'un échantillonneur passif ($R_s = k_0 \cdot A$). Les résultats sont présentés Figure 68.

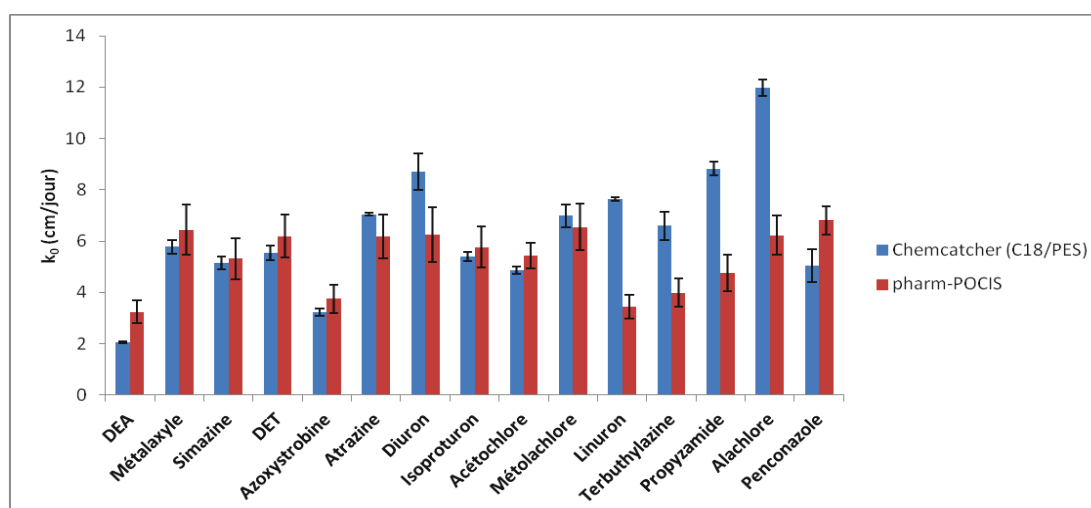


Figure 68 : Taux d'échantillonnage par unité de surface (R_s/A en cm/j), ou coefficient global de transfert de masse (k_0), pour le Chemcatcher (C18/PES) et le POCIS « version pharmaceutique ».

La comparaison des capacités d'échantillonnage par unité de surface des deux échantillonneurs rend compte plus aisément de l'affinité d'une molécule pour ces deux échantillonneurs passifs. Ainsi, pour les composés étudiés, les deux échantillonneurs ont des capacités d'accumulation similaires en considérant le coefficient global de transfert de masse. Ceci est significatif pour le métalaxyl, la simazine, le DET, l'azoxystrobine, l'atrazine, l'isoproturon et le métolachlore, où k_0 est identique pour le POCIS et le Chemcatcher. Les résultats ne peuvent être discutés pour le linuron, la terbuthylazine et la propyzamide à cause de valeurs non fiables obtenues lors de la calibration du POCIS. Par contre, pour la DEA, l'acétochlore et le penconazole, le POCIS est plus performant, alors que pour le diuron et l'alachlore, le Chemcatcher présente la meilleure capacité d'accumulation. Le fait que des molécules ayant plus d'affinité pour les Empore disques C18 des Chemcatcher plutôt que pour les phases des POCIS (OASIS HLB), est un résultat intéressant pour les Chemcatcher, car ils pourraient alors être plus performants notamment en tant qu'outil de screening pour certaines de ces molécules.

II-Validation in-situ

II.1 : Calibration en eau de surface : Essais canal BRL

Cette partie présente les résultats obtenus lors de la calibration des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher dans un canal destiné à conduire l'eau du Rhône vers des zones d'irrigations (Canal du Bas-Rhône Languedoc ou BRL).

a. Propriétés physico-chimiques de l'eau

Durant toute la période expérimentale (20 février-12 mars 2012), certains paramètres indicateurs de la qualité de l'eau ont été mesurés afin de suivre l'évolution des conditions d'exposition des échantillonneurs passifs. Le tableau 33 résume les données issues de ces mesures.

Tableau 33 : Paramètres physico-chimiques mesurés durant la calibration in-situ sur le canal BRL.

Paramètre	Unité	20 février	23 février	27 février	01 mars	05 mars	08 mars	12 mars
Température	°C	4,9	5,5	8,3	10,8	10,5	10,1	8,7
pH	-	8,3	8,4	8,2	8,1	8,1	7,7	7,7
Conductivité	µS/cm	422	428	430	410	420	430	464
MES	mg/ L	3,8	3,6	4,7	4,2	6,7	5,7	4,0
COT	mg/L	3,6	3,4	3,6	3,4	3,6	3,5	3,5
NO ₃ ⁻	mg/L	4,6	4,7	5,4	4,9	5,4	5,1	5
SO ₄ ⁻	mg/L	71,1	62,6	66,8	58,2	58,2	50,3	59,9
Cl ⁻	mg/L	9,2	8,8	10,3	11,7	11,9	11,8	12

Les résultats indiquent que la qualité de l'eau durant les 21 jours varie très peu. On remarque juste une légère augmentation de la conductivité de l'eau entre les 4 derniers jours de l'exposition. Le déploiement des échantillonneurs s'effectuant en février-mars, la température de l'eau est faible et s'échelonne de 4,9 à 10,8°C. La vitesse moyenne d'écoulement ponctuel mesurée au point de déploiement des cages est de 2,5 cm/s.

b. Présence des pesticides dans l'eau

L'analyse des échantillons d'eau prélevés au cours de la campagne de calibration a mis en évidence 13 composés appartenant aux familles des triazines (atrazine, simazine, terbuthylazine, DIA, DEA, DET), des phénylurées (isoproturon, diuron, chlortoluron), des conazoles (tébuconazole, propiconazole), des chloroacétanilides (métolachlore) et des phénylamides (métalaxyl). La majorité des composés sont quantifiés à de très faibles concentrations (< 10 ng/L) dans l'eau, et à des niveaux relativement stables pendant toute la durée de la campagne, à l'exception du métolachlore et du tébuconazole, pour lesquels d'importantes variations sont enregistrées (Figure 69). Pour le métolachlore, la concentration dans l'eau croît jusqu'à atteindre une valeur maximale de 27 ng/L enregistrée au 10^{ème} jour de la campagne, ensuite la concentration décroît jusqu'à 10 ng/L. Pour le tébuconazole, la concentration atteint au 10^{ème} et 17^{ème} jour respectivement 6,5 ng/L et 6 ng/L.

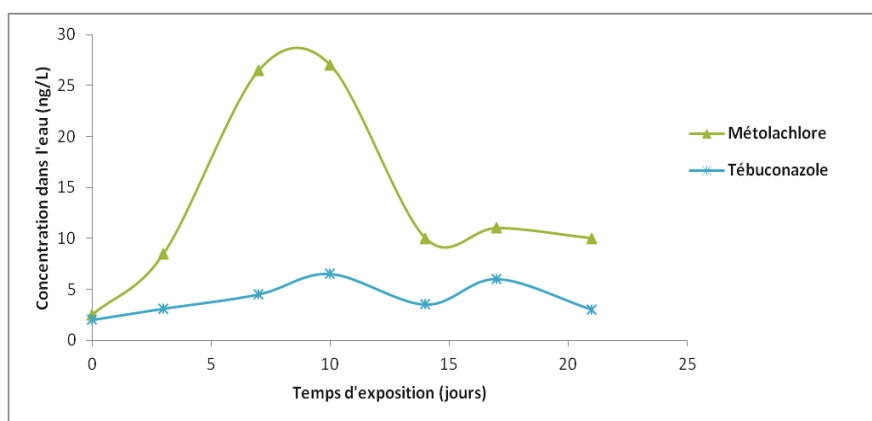


Figure 69 : Profils de concentration du métolachlore et du tébuconazole durant la campagne de calibration in-situ.

Les valeurs moyennes des concentrations et les coefficients de variations (CV) associés, calculés pour les 21 jours d'exposition sont résumés dans le Tableau 34. A l'exception du métolachlore et du tébuconazole, trois composés ont un CV compris entre 15 et 20 %, la simazine, le chlortoluron et la DIA, alors que les niveaux de concentration les plus faibles et les plus stables ont été enregistrés pour l'isoproturon, le propiconazole et la DET.

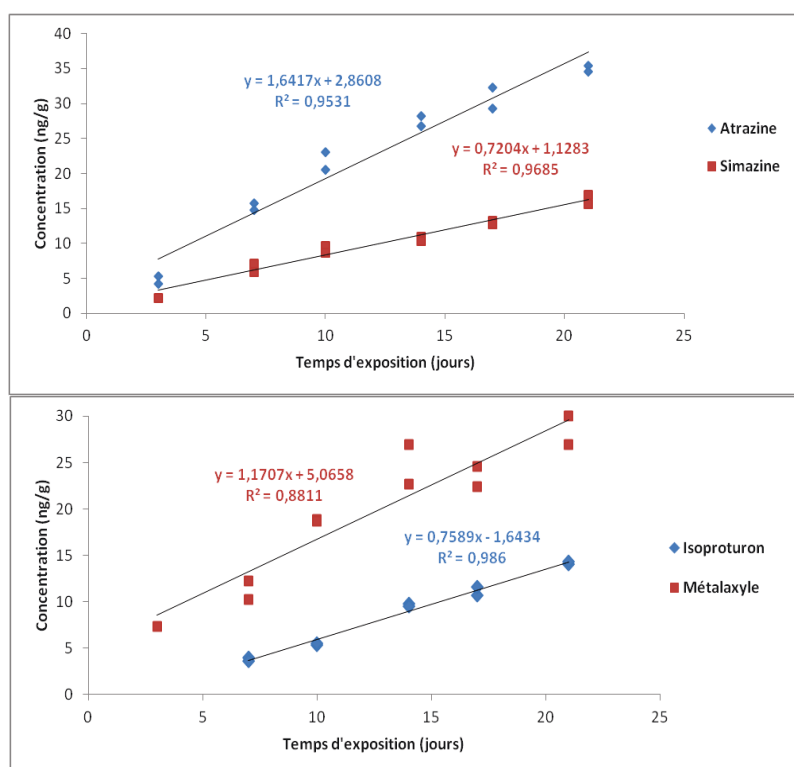
Tableau 34 : Concentrations moyennes (ng/L) des composés dans la phase aqueuse.

Composés	Concentration moyenne (CV%)
Atrazine	4,1 (6)
Chlortoluron	5,6 (19)
DEA	6,4 (11)
DET	2
DIA	2,4 (19)
Diuron	2,4 (14)
Isoproturon	2
Métolachlore	13,6 (69)
Simazine	2,5 (16)
Terbuthylazine	2,1 (9)
Métalaxyl	3,9 (12)
Propiconazole	2
Tébuconazole	4,1 (41)

c. Accumulation des pesticides

Dans les POCIS

Les 13 composés analysés dans les eaux sont également retrouvés dans les POCIS. Une accumulation linéaire est observée pour dix composés, l'atrazine, la simazine, la terbuthylazine, le DEA, le DET, l'isoproturon, le diuron, le chlortoluron, le métolachlore et le métalaxyl. L'accumulation des analytes dans les échantillonneurs est décrite par le modèle de régression linéaire (sans intersection à l'origine). Des exemples de l'accumulation des pesticides dans les POCIS en fonction du temps d'exposition sont présentés Figure 70.



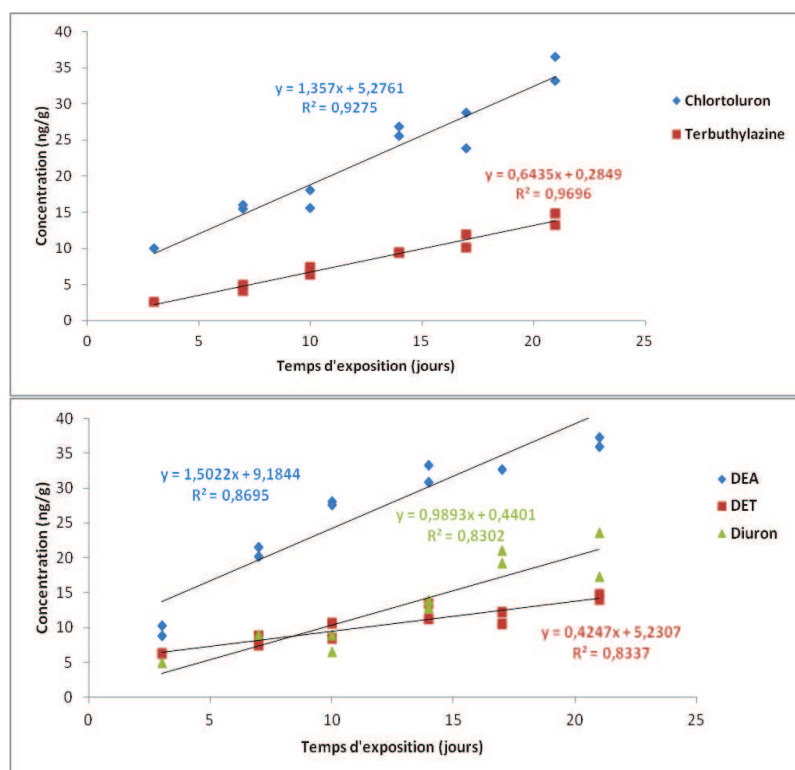


Figure 70 : Accumulation des pesticides dans les POCIS exposés durant 21 jours dans le canal BRL.

La phase linéaire d'accumulation de la DIA dans le POCIS est très réduite (Figure 71). Sa concentration dans l'échantillonneur croît avec le temps d'exposition et suit, au bout de 7 jours, une phase curviligne pour atteindre une phase d'équilibre thermodynamique à partir du 10^{em} jours. L'accumulation du métolachlore par le POCIS montre qu'elle reste linéaire malgré les fluctuations importantes de la concentration dans la phase aqueuse (Figure 71). Cet exemple montre que le POCIS reste insensible à une variation très brève de la concentration, par exemple ici, à une variation rapide et non-persistante, démontrant que les POCIS ne sont pas adaptés pour la détection de pollutions ponctuelles.

Le tébuconazole ($\log K_{ow}=3,7$) et le propiconazole ($\log K_{ow}=3,72$) ne sont quantifiés que dans les échantillonneurs exposés au minimum 17 jours dans l'eau. Pour ces deux composés, les masses extraites des POCIS aux 17^{eme} et 21^{eme} jours ne sont donc pas suffisantes pour établir les droites d'accumulation. En effet, ces composés étant faiblement hydrophiles, ils sont plus facilement adsorbés sur la matière organique dissoute et particulaire présente dans l'eau, diminuant leur disponibilité, ce qui rend plus difficile leur transfert à travers la membrane de diffusion du POCIS (porosité : 100 nm). Toutefois, l'interaction d'un polluant avec la matière organique n'est pas exclusivement liée à l'hydrophobicité de la molécule ($\log K_{ow}$), elle dépend aussi de la nature et de la structure de la matière organique, par exemple les acides humiques ou fulviques (Magner et al, 2009; Nikolaou et al, 2007).

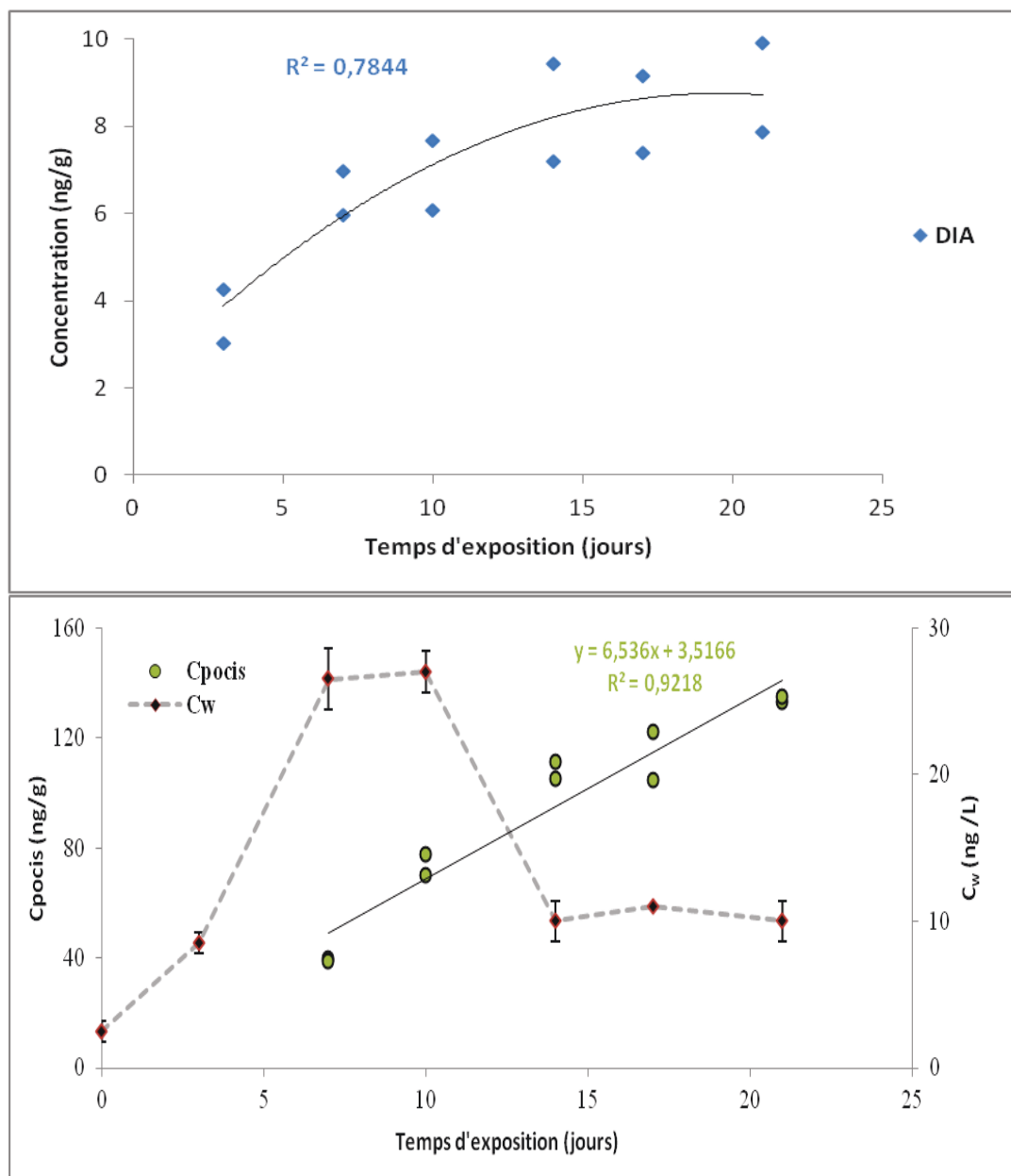


Figure 71 : Accumulation de la DIA et du métolachlore dans le POCIS.

Dans les Chemcatcher

Les masses d'analytes accumulées dans les Chemcatcher pour différentes périodes d'exposition sont résumées dans le [Tableau 35](#). Douze composés sont quantifiés, comprenant 10 molécules identiques à celles analysées pour le POCIS. Il s'agit de l'atrazine, de la terbuthylazine, de la DEA, de la DET, du diuron, de l'isoproturon, du chlortoluron, du métolachlore, du métalaxyl et du tébuconazole. La DIA n'a pas été détectée par le Chemcatcher et les quantités de simazine extraites dans tous les Chemcatcher sont inférieures à la limite de quantification (LQ) instrumentale. Par contre, le Chemcatcher a permis de quantifier le penconazole et l'azoxystrobine, qui n'ont pas été détectés par les POCIS et qui sont absents dans les échantillons d'eau prélevés durant la campagne.

Le propiconazole est détecté à de faibles teneurs (<LQ), tandis que le tébuconazole n'est détecté que par les Chemcatcher exposés pendant 21 jours. Cette approche qualitative montre la nécessité de coupler les Chemcatcher et les POCIS, afin de détecter une gamme de composés plus large, parfois non pris en compte par les méthodes d'analyse classiques. Le couplage POCIS/Chemcatcher semble être une approche intéressante pour un screening plus large des pesticides polaires.

L'observation des résultats montre que pour certaines molécules, il y a un manque de répétabilité entre les duplicats. C'est notamment le cas, par exemple, du métalaxyl au 14^{ème} jour d'exposition ($m_1=4,5$ ng ; $m_2=34,3$ ng), du chlortoluron au 14^{ème} jour ($m_1=2,7$ ng ; $m_2=18,1$ ng) et 17^{ème} jour ($m_1=2,4$ ng ; $m_2=33,1$ ng), et de la terbuthylazine au 17^{ème} jour ($m_1=2,2$ ng ; $m_2=21,8$ ng).

Par ailleurs, pour certains composés, on note des masses d'analyte élevées à des temps d'exposition courts et des masses d'analyte plus faibles à des temps d'exposition plus longs. C'est le cas par exemple, du métalaxyl, du diuron et du chlortoluron, dont les masses accumulées dans les Chemcatcher au bout de 10 jours d'exposition sont supérieures aux quantités extraites des Chemcatcher exposés durant 21 jours.

A noter encore que pour plusieurs molécules, la valeur d'un duplicat sur deux est inférieure à la LQ. Dans ces conditions, il n'est donc pas possible d'exploiter les données obtenues en vue d'un calcul du R_s in situ. N'ayant pas trouvé de raison pratique pour expliquer cette variabilité des résultats (exposition des Chemcatcher dans l'eau identiques pour tous les réplicats, données analytiques vérifiées), la calibration in-situ des Chemcatcher a été reconduite au mois d'octobre 2012, mais malheureusement, aucun composé cible n'a pu être quantifié ni dans la phase aqueuse, ni dans les Chemcatcher. Une nouvelle campagne pourrait être programmée à une période où les pesticides cibles sont susceptibles d'être employés pour des applications en agriculture.

Tableau 35 : Quantités de pesticides accumulées dans les Chemcatcher (duplicats) à différents intervalles de temps d'exposition.

	3 jours		7 jours		10 jours		14 jours		17 jours		21 jours	
Composé	Chem-1	Chem-2	Chem-1	Chem-2	Chem-1	Chem-2	Chem-1	Chem-2	Chem-1	Chem-2	Chem-1	Chem-2
DEA	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,6	3	2,8	3	2,9	2,7	3,7	4,2
DET	4,9	5,2	<LQ	<LQ	8,8	11,3	<LQ	20,8	<LQ	25,4	<LQ	2,1
Atrazine	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	2,5	2,6	3,2	2,3	3,2	4
Terbuthylazine	6,5	6,6	<LQ	<LQ	7	8,3	<LQ	20	2,2	21,8	<LQ	<LQ
Chlortoluron	< LQ	< LQ	< LQ	< LQ	12,1	11,2	2,7	18,1	2,4	33,1	3,5	4,8
Isoproturon	23,7	22	2	2	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
Diuron	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	6,5	2,8	<LQ	3,8	<LQ	2,1	3	2,1
Métolachlore	<LQ	<LQ	3,1	3,8	7,1	8,4	11,6	11,6	12,5	8	13,1	16,3
Métalaxyl	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	14,2	13,5	4,5	34,3	4,4	34,1	3,9	4,9
Penconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	11,5	15,9	3,4	23,8	<LQ	25,1	2,91	<LQ
Tébuconazole	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	2,1	2,8
Azoxystrobine	3	3,3	<LQ	<LQ	12,3	8,5	<LQ	3,7	<LQ	41,4	<LQ	<LQ

d. Taux d'échantillonnage in-situ des pesticides calculés pour les POCIS

Les taux d'échantillonnage in-situ calculés pour le POCIS sont présentés dans le Tableau 36, et comparés avec les R_s déterminés en laboratoire. Les taux d'échantillonnage déterminés in-situ varient entre 34 et 96 mL/j. Pour le métolachlore, le R_s est calculé malgré l'importante fluctuation de la concentration observée durant la campagne. Les R_s obtenus in-situ sont tous inférieurs aux R_s déterminés lors de la calibration en laboratoire. Le ratio entre le taux d'échantillonnage laboratoire et in-situ ($R_{s\text{lab}}/R_{s\text{in situ}}$) est compris entre 2,6 à 5,2, à l'exception de la DET (7,5).

Tableau 36 : Taux d'échantillonnage in-situ calculés après calibration dans le canal et R_s déterminées lors de la calibration en laboratoire.

Molécule	$R_s \pm \text{Ecart-type (mL/j)}$ In-situ (n=2)	$R_s \pm \text{Ecart-type (mL/j)}$ Laboratoire (n=3)
Atrazine	67 ± 5	254 ± 35
Chlortoluron	48 ± 5	252 ± 31
DEA	47 ± 6	133 ± 18
DET	34 ± 9	254 ± 34
Diuron	80 ± 17	257 ± 44
Isoproturon	55 ± 5	237 ± 33
Métalaxyle	58 ± 9	264 ± 40
Métolachlore	96 ± 10	268 ± 37
Simazine	53 ± 5	218 ± 32
Terbutylazine	64 ± 12	163 ± 23

Plusieurs facteurs peuvent expliquer les différences observées :

Le niveau de turbulence du milieu d'exposition : la faible vitesse d'écoulement de l'eau mesurée dans le canal (moyenne de 2,5 cm/s), pour une vitesse de 11,5 cm/s dans le cas de l'expérience en laboratoire, peut contribuer à diminuer la cinétique de diffusion des analytes vers le POCIS. Des études réalisées en laboratoire montrent que les conditions hydrodynamiques ont une influence non-négligeable sur la capacité d'échantillonnage du POCIS (Charlestra et al, 2012). Une expérience de calibration des POCIS pour des pesticides, réalisée en laboratoire sur un montage pilote en flux continu sous conditions d'agitation et sans agitation, indique que les R_s déterminés sous conditions d'agitation sont supérieurs d'un facteur 3 à 6 aux R_s obtenus sans agitation (Hernando et al, 2007). Pour une autre étude, portant sur l'influence des conditions hydrodynamiques dans un canal artificiel simulant l'écoulement d'une eau de rivière (vitesses d'écoulements variant entre 2,6 and 37 cm/s), les R_s augmentent en fonction de la vitesse de l'eau, mais la variation des taux d'échantillonnage n'excède pas un facteur de 2 pour la majorité des composés testés (Li et al, 2010). L'augmentation de la turbulence de l'eau peut contribuer à diminuer l'épaisseur de la couche limite d'eau située sur la surface d'échange de l'échantillonneur passif, et donc faire décroître la résistance au transfert de masse, permettant ainsi d'augmenter le coefficient global de transfert de masse (k_0) à travers l'échantillonneur. L'influence des conditions hydrodynamiques est également démontrée dans plusieurs études impliquant notamment les SPMD (Vrana et al, 2006, 2002; Huckins et al, 2002, 1999) et les Chemcatcher (Vermeirssen et al, 2009; Gunold et al, 2008; Greenwood et al, 2007).

La température de la phase aqueuse : celle-ci peut contribuer à modifier la cinétique de transfert de masse des analytes vers l'échantillonneur passif. En général, un abaissement de la température de l'eau fait augmenter la viscosité de l'eau et diminue l'entropie moléculaire dans la phase aqueuse, provoquant une diminution de la diffusion dans l'eau, et donc fait décroître la cinétique de transfert dans l'échantillonneur. Rappelons que la calibration en laboratoire est menée à une température moyenne de 21°C, alors que la température moyenne de l'eau lors de la calibration in-situ est de 8,4°C. Une étude de l'influence de la température de l'eau sur la capacité d'échantillonnage du POCIS pour des composés pharmaceutiques a été réalisée à deux températures (5 et 21°C) et les résultats montrent une augmentation du R_s d'un facteur compris entre 1 et 2 pour la majorité des composés (Togola et al, 2007). L'effet de la température a aussi été étudié pour les Chemcatcher pour l'échantillonnage d'herbicides polaires, les résultats indiquent une variation de la capacité d'échantillonnage d'un facteur 2 pour une gamme de variation de 20°C (Greenwood et al, 2007). L'influence de la température sur le R_s dépend des propriétés physicochimiques du composé, notamment sa masse molaire et sa polarité (Booij et al, 2003).

L'effet de la matrice : les propriétés de l'eau utilisée pour la calibration peuvent aussi influencer l'échantillonnage passif. La présence, par exemple, de la matière organique dissoute (MOD) dans l'eau peut influencer de façon négative le transfert des polluants dans la membrane de diffusion de l'échantillonneur. Celle-ci peut rendre difficile le passage des molécules dans les pores de la membrane de diffusion à cause de leurs tailles importantes (macromolécules organiques). A cela s'ajoute l'effet de compétition moléculaire, c'est-à-dire la présence dans l'eau d'autres polluants ayant plus d'affinités pour l'échantillonneur par rapport aux composés cibles. Une étude de l'influence de la qualité de l'eau a notamment montré que dans le cas de l'échantillonnage de composés pharmaceutiques par les POCIS, une différence assez notable est observée entre l'eau déionisée, l'eau potable (de consommation) et l'eau naturelle issue d'un lac (Li et al, 2011).

Ces différents facteurs peuvent donc expliquer les écarts observés entre les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire et sur le terrain. Une étude de calibration in-situ des POCIS a été réalisée dans une rivière pour déterminer des taux d'échantillonnage d'herbicides polaires (Mazzella et al, 2010). Les conditions d'exposition sont caractérisées par de faibles mouvements d'eau (< 1 cm/s) et pour une température moyenne de l'eau d'environ 16°C. Parmi les composés quantifiés, la DEA, la DET, la simazine et l'atrazine, les auteurs ont observé que les R_s calculés in-situ étaient inférieurs à ceux déterminés en laboratoire, avec un ratio ($R_{s\text{-lab}}/R_{s\text{-in situ}}$) compris entre 2,7 et 4,1. Les taux d'échantillonnage in situ déterminés lors de cette étude sont : 61 ± 5 mL/j pour la DEA, 75 ± 9 mL/j pour la DET, 63 ± 9 mL/j pour la simazine et 59 ± 8 mL/j pour l'atrazine. Ces valeurs sont assez similaires à celles déterminées lors de cette étude.

Les limites d'applicabilité des taux d'échantillonnage in-situ déterminés dans ces conditions devront être étudiées lors de futures applications environnementales des POCIS dans différents milieux d'exposition.

e. Taux d'échantillonnage in-situ des pesticides calculés pour les Chemcatcher

Suite à l'obtention de résultats incohérents en ce qui concerne les masses de pesticides accumulées dans les Chemcatcher (C18/PES) en fonction du temps, et la mauvaise répétabilité du piégeage des composés dans cet échantillonneur, les données obtenues n'ont pas permis de calibrer les Chemcatcher, et ainsi de déterminer les taux d'échantillonnage in-situ pour les pesticides cibles.

f. Conclusion

La calibration des échantillonneurs POCIS et Chemcatcher polaire (C18/PES) a été réalisée sur une période de 21 jours dans un canal artificiel de conduite d'eau naturelle (eau du Rhône). Les échantillonnages ponctuels ont permis de détecter 13 composés, dont l'atrazine, la simazine, la terbuthylazine, la DIA, la DEA, la DET, l'isoproturon, le diuron, le chlortoluron, le tébuconazole, le propiconazole, le métolachlore et le métalaxyl. Les concentrations dans l'eau sont relativement stables ($CV < 20\%$), à l'exception du métolachlore (69%) et du tébuconazole (41%). Une accumulation linéaire en fonction du temps d'exposition dans les échantillonneurs POCIS est observée pendant 21 jours pour 10 composés (atrazine, simazine, terbuthylazine, DEA, DET, isoproturon, diuron, chlortoluron, métolachlore et le métalaxyl), tandis que le tébuconazole et le propiconazole n'ont été quantifiés dans les POCIS qu'à partir du 17^{ème} jour d'exposition. Pour la DIA, la zone d'accumulation linéaire est très réduite, et la phase d'équilibre est atteinte au bout de 10 jours. Les taux d'échantillonnage déterminés in-situ varient entre 47 mL/j (DEA) et 96 mL/j (métolachlore), et sont en général inférieurs d'un ordre de grandeur au R_s déterminés en laboratoire.

Les Chemcatcher n'ont pas fourni des résultats exploitables pour la calibration in situ. Cependant, certains composés ont été détectés grâce aux Chemcatcher alors qu'ils n'ont été retrouvés ni dans les POCIS ni dans les échantillons d'eaux (penconazole et azoxystrobine), démontrant l'intérêt d'un co-déploiement POCIS-Chemcatcher, pour un échantillonnage large spectre. Il serait intéressant de recommencer la calibration in-situ des Chemcatcher afin de pouvoir déterminer leur capacité d'échantillonnage in-situ pour les pesticides. Les limites d'applicabilité des R_s in-situ calculés pour les POCIS seront testées lors des applications environnementales dans le but d'étudier leur capacité à déterminer des concentrations représentatives du niveau réel de polluants dans le milieu aquatique.

II.2 : Exercice d'inter-comparaison des échantillonneurs passifs

Dans cette partie sont présentés les résultats obtenus pour les Chemcatcher (C18/PES et SDB-XC) et les POCIS déployés dans la Charente et l'étang de Thau en comparaison avec les données obtenues par la méthode d'échantillonnage ponctuel. L'objectif de ces essais est d'étudier et de comparer l'applicabilité de différents échantillonneurs passifs pour piéger des polluants dans différents milieux aqueux (eaux douces et eaux salines), et d'évaluer leurs capacités à déterminer les concentrations moyennes des polluants cibles dans les milieux d'exposition concernés.

a. Cas de la Charente, eau de surface

Caractéristiques physico-chimiques

Les différents paramètres décrivant les conditions d'exposition des échantillonneurs passifs dans la Charente pendant les 15 jours de campagne sont résumés Tableau 37. On peut noter de faibles vitesses d'écoulement de l'eau comprises entre 1 et 2 cm/s.

Tableau 37: Propriétés physicochimiques de l'eau de la Charente et autres paramètres d'exposition des échantillonneurs passifs (Miège et al, 2012).

Paramètres mesurés	Moyenne \pm Ecart-type	Nombre de mesure
Température (°C)	19,4 \pm 1,1	335
v (cm/s)	1,5 \pm 0,5	2
pH	8 \pm 0,1	5
Conductivité (μ S/cm)	539,8 \pm 11	5
Matière en suspension (mg/L)	7 \pm 0,7	5
Carbone organique dissout (mg/L)	3,8 \pm 1	5
NH ₄ ⁺ (mg/L)	0,1 \pm 0	5
Ca ²⁺ (mg/L)	95,4 \pm 1	5
Mg ²⁺ (mg/L)	7 \pm 0,5	5
NO ₃ ⁻ (mg/L)	24,4 \pm 0,6	5
Cl ⁻ (mg/L)	20,2 \pm 0,5	5

Les résultats de l'analyse des échantillons d'eau prélevés aux différentes dates de la campagne ont révélé la présence de trois composés à des niveaux quantifiables (LQ : 5 ng/L) : le métolachlore, la DIA et la DEA. Les analyses ont aussi permis de détecter dans la phase aqueuse, l'acétochlore, l'alachlore, l'atrazine, la simazine, l'isoproturon et le diuron, mais à des niveaux inférieurs aux limites de quantifications. Les concentrations moyennes dans l'eau pendant les 15 jours d'exposition sont, en ng/L, égales à : 18,3 \pm 5 (n=5) pour le métolachlore, 13,3 \pm 0,5 (n=5) pour la DIA, et 49,2 \pm 3,5 (n=5) pour la DEA.

Echantillonnage passif

➤ Chemcatcher

Contrairement à la méthode d'échantillonnage ponctuel, les Chemcatcher polaires ont permis de quantifier 8 pesticides, dont la DIA, la DEA, la simazine, l'atrazine, l'isoproturon, le diuron, l'acétochlore et le métolachlore (Figure 72). En première approche, le nombre supérieur de composés quantifiés via les Chemcatcher par rapport à l'échantillonnage classique montre la performance de ces échantillonneurs passifs en tant qu'outil de screening.

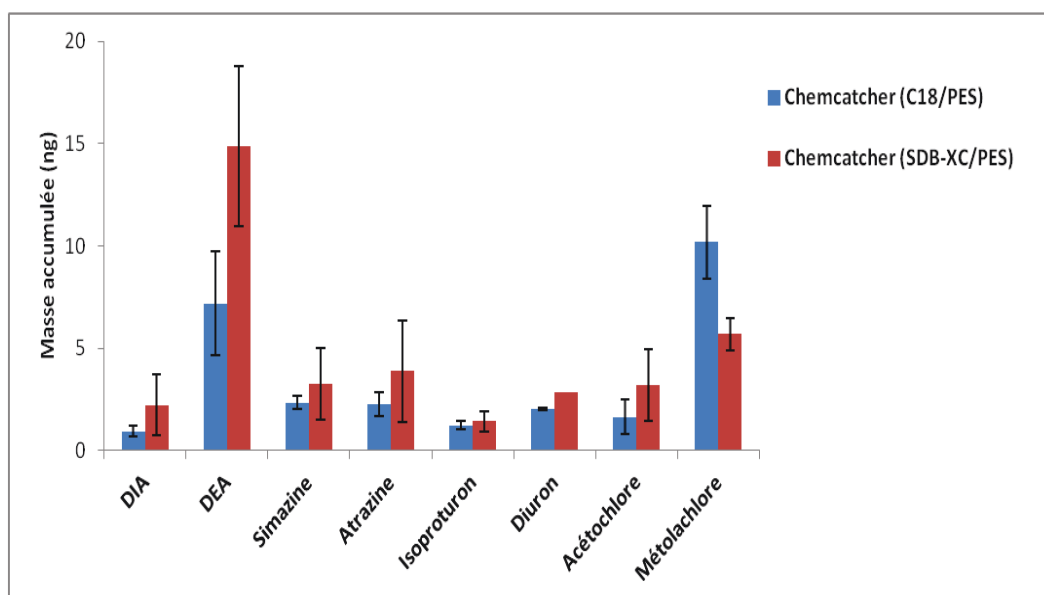


Figure 72 : Quantités moyennes de pesticides accumulées dans les Chemcatcher polaires (C18/PES et SDB-XC/PES) déployés dans la Charente pendant 15 jours (n=3).

Les masses présentées dans la Figure 72 correspondent aux quantités moyennes calculées à partir des masses accumulées dans les triplicats de chaque configuration de Chemcatcher.

La différence de masse accumulée pour chaque composé entre les deux configurations de Chemcatcher traduit l'affinité de la molécule avec les deux phases réceptrices du Chemcatcher. Par exemple pour les molécules DIA et DEA, comme il a été montré en laboratoire, ces deux molécules ont plus d'affinité pour la phase polymérique (SDB-XC) que pour la phase C18, alors que dans le cas du métolachlore, l'Empore disque C18 est le mieux adapté.

➤ POCIS

Dans le cas des POCIS, 9 composés ont été quantifiés : DIA, DEA, simazine, atrazine, isoproturon, diuron, acétochlore, alachlore et métolachlore.

Par rapport aux Chemcatcher et à l'échantillonnage ponctuel, les POCIS ont permis de quantifier l'alachlore, non détecté par les Chemcatcher, et qui a simplement été détecté mais non quantifié par la méthode classique.

Les résultats des masses d'analyte accumulées dans les POCIS déployés par les autres participants durant cette campagne n'ont pu être récupérés, et une comparaison avec les masses accumulées dans les Chemcatcher n'était donc pas possible.

Calcul et comparaison des concentrations moyennes

Les concentrations moyennes prédites par les échantillonneurs POCIS et Chemcatcher (C18/PES) pour les 15 jours d'exposition, ainsi que les concentrations moyennes calculées à partir des échantillonnages ponctuels sont présentées dans la Figure 73.

La comparaison des résultats issus des POCIS, des Chemcatcher et de la méthode classique n'est possible que pour les trois molécules quantifiées dans l'eau, la DEA, la DIA et le métolachlore.

Pour les Chemcatcher (C18/PES), les concentrations moyennes des trois composés sont calculées via les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire (R_s Lab) lors de la calibration à l'échelle pilote en mode flux continu.

Le nombre élevé d'échantillonneurs POCIS ($n=9$) déployés dans la Charente par rapport aux Chemcatcher ($n=3$), l'hétérogénéité des méthodes analytiques employées pour quantifier les pesticides issues des extraits des POCIS (méthode spécifique pour chaque participant), et des méthodes de calcul de concentration différentes selon les laboratoires, sont autant de paramètres qui peuvent expliquer la grande variabilité des concentrations moyennes obtenues pour les POCIS pour ce site (Figure 73).

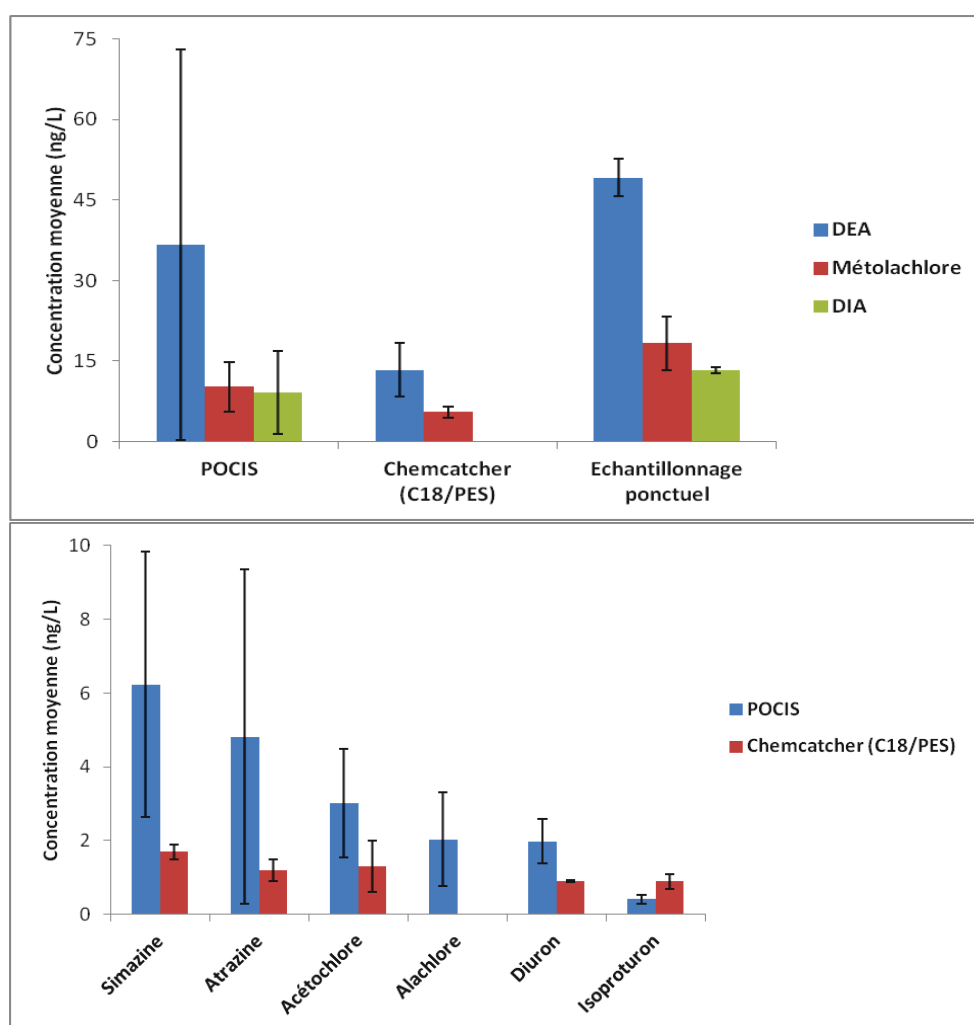


Figure 73 : Concentrations moyennes des pesticides dans la Charente calculés à partir des échantillonneurs passifs (POCIS et Chemcatcher) et de l'échantillonnage ponctuel.

Pour le calcul des concentrations via les POCIS, il s'agit de l'utilisation des taux d'échantillonnage disponibles dans la littérature, ou de R_s issus d'une calibration spécifique à des laboratoires (R_s interne). Rappelons que les méthodes de calibration en laboratoire sont très variées, avec des conditions d'exposition très spécifiques (propriétés de l'eau, température, vitesse, etc), et que le R_s Lab POCIS pour une même molécule peut être très

différent selon l'expérience mis en place pour la calibration. Les résultats des concentrations moyennes pour les POCIS sont extraits de la publication (Miège et al, 2012) parue dans le journal scientifique TrAC.

Les concentrations moyennes pour les Chemcatcher sont calculées à partir de triplicats (n=3), alors que pour l'échantillonnage ponctuel, les moyennes sont obtenues à partir des mesures issues des 5 échantillons d'eau prélevés durant la campagne.

Pour les POCIS, le nombre d'échantillons est variable selon les composés : acétochlore et isoproturon (n=3); alachlore (n=2); atrazine (n=9); DEA, DIA et métolachlore (n=7); simazine (n=6) et diuron (n=5). Cette disparité peut soit être due à un manque de répétabilité de l'accumulation dans les POCIS (exemple : mauvaise exposition), soit à un problème de méthodes analytiques (extraction, purification et/ou analyse instrumentale). A ce stade, aucune information n'est disponible pour pouvoir expliquer ce phénomène.

Pour le Chemcatcher (C18/PES), la concentration moyenne de la DIA n'a pu être calculée car son taux d'échantillonnage n'a pas été déterminé en laboratoire. Malgré le peu de données comparatives disponibles, on peut noter que les concentrations moyennes de la DEA et du métolachlore déterminées par les Chemcatcher sont respectivement inférieures d'un facteur 3,7 et 3,3 aux valeurs moyennes issues de l'échantillonnage ponctuel. Les Chemcatcher sous-estiment donc les niveaux de concentration de ces deux analytes. Malgré les écarts-types importants associés aux mesures des POCIS, les concentrations moyennes déterminées par ces derniers sont toutefois plus proches des mesures issues de la méthode classique d'échantillonnage.

La comparaison avec la méthode d'échantillonnage ponctuel n'est pas possible pour la simazine, l'atrazine, l'acétochlore, l'alachlore, diuron et l'isoproturon. Seules sont comparées leurs concentrations moyennes intégrées via les Chemcatcher et les POCIS. Comme l'indique la Figure 73, les concentrations moyennes issues des Chemcatcher sont toutes inférieures à celles issues du POCIS, d'un facteur variant de 1,9 à 4, à l'exception de l'isoproturon.

b. Cas de l'étang de Thau : eau marine

Caractéristiques physico-chimiques

Les paramètres décrivant les conditions d'exposition des échantillonneurs passifs dans l'étang pendant les 15 jours de campagne sont résumés dans le Tableau 38. La salinité mesurée dans le milieu d'exposition est d'environ 35,5, pour une température de l'eau relativement proche de celle rencontrée à Beillant. On peut aussi noter la faible vitesse d'écoulement de l'eau dans le milieu ($1,6 \pm 0,4$ cm/s).

Tableau 38 : Propriétés physicochimiques de l'eau de la Charente et autres paramètres d'exposition des échantillonneurs passifs (Miège et al, 2012).

Paramètres mesurés	moyenne \pm écart-type	n
Température (°C)	17,9 \pm 1,7	9
Salinité	35,6 \pm 0,3	9
Vitesse du courant (cm/s)	1,6 \pm 0,4	9
Matière en suspension (mg/L)	0,89 \pm 0,4	7
Carbone organique dissout (mg/L)	1,6 \pm 0,1	7
Carbone organique total (mg/L)	1,68 \pm 0,2	7
NO ₃ ⁻ (µg/L)	6,82 \pm 3	7
PO ₄ ³⁻ (µg/L)	8,55 \pm 2	7
NH ₄ ⁺ (µg/L)	3,8 \pm 3,7	7
Ca ²⁺ (mg/L)	432,1 \pm 10	7
Mg ²⁺ (mg/L)	1349,3 \pm 37	7

Pour le site de l'étang de Thau, les concentrations des pesticides dans les échantillons d'eau prélevés ont pu être récoltées auprès des laboratoires participants.

Les résultats de l'analyse des échantillons d'eau prélevés aux différentes dates de la campagne ont révélé la présence dans le milieu de 9 composés, dont le métolachlore, l'acétochlore, l'alachlore, la DIA, la DEA, l'atrazine, la simazine, l'isoproturon et le diuron. Les concentrations dans l'eau ont pu être déterminées pour la majorité de ces composés, à l'exception de l'acétochlore, l'alachlore et la DIA, dont les concentrations étaient inférieures aux limites de quantification.

Les concentrations moyennes dans l'eau pendant les 15 jours d'exposition sont, en ng/L, égales à : 1,73 \pm 0,8 (n=5) pour le métolachlore ; 0,8 \pm 0,25 (n=5) pour la simazine ; et 0,05 0,02 (n=5) pour l'isoproturon ; 2,41 \pm 0,3 (n=5) pour le diuron ; 0,37 \pm 0,1 (n=4) pour l'atrazine ; la DEA n'a été quantifiée qu'une fois dans l'échantillon à 0,09 ng/L.

Analyse des Chemcatcher

Les deux configurations de Chemcatcher (C18/PES et SDB-XC/PES) ont permis de détecter la présence de 8 composés : DEA, acétochlore, propyzamide, DCPU, linuron, simazine, isoproturon et métolachlore. Cependant, seuls la simazine, l'isoproturon, le diuron et le métolachlore sont présents dans les Chemcatcher à des niveaux quantifiables (Figure 74).

Alors que la simazine, l'isoproturon et le métolachlore ont pu être quantifiés dans les trois réplicats de Chemcatchers de chaque configuration, le diuron n'a pu être quantifié que sur un seul réplicat de chaque configuration, le diuron n'est présent qu'en faible quantité (<LQ) dans les autres.

Les quantités accumulées dans les deux types de Chemcatcher polaires sont très faibles (<10ng/Chemcatcher).

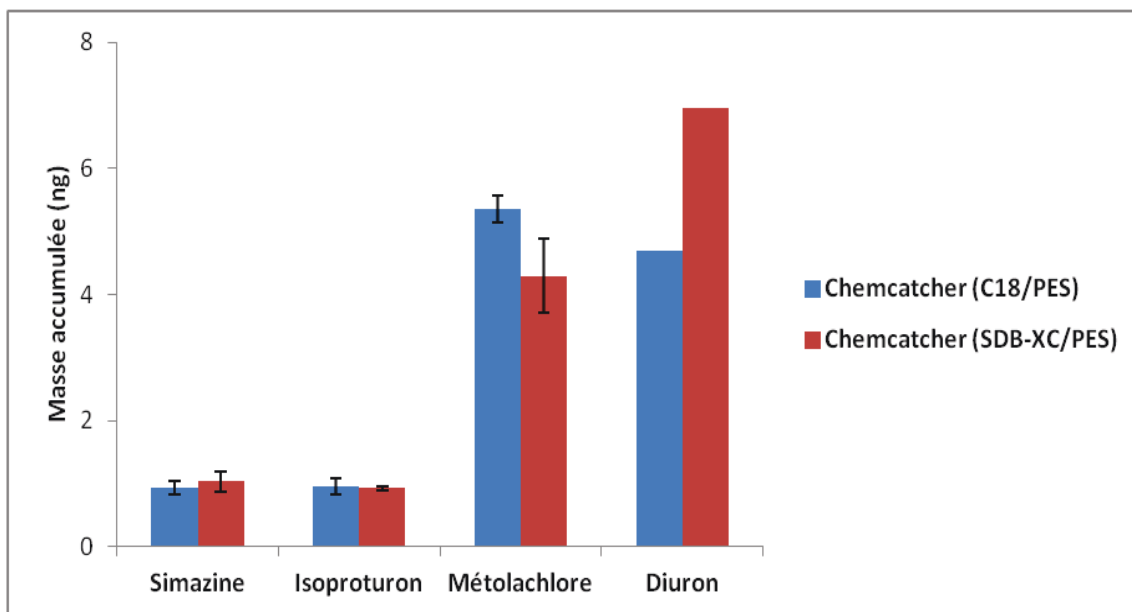


Figure 74 : Quantités de pesticide accumulées par les Chemcatcher déployés dans l'étang de Thau.

La comparaison des masses accumulées entre les deux configurations de Chemcatcher polaires montrent une capacité identique pour échantillonner la simazine, l'isoproturon et le métolachlore. Par contre pour le diuron, présent sur un seul répliat, la configuration SDB-XC/PES montre une meilleure efficacité.

La seule hypothèse plausible expliquant cette variabilité est que l'accumulation du diuron dans le Chemcatcher a été fortement perturbée par les conditions d'exposition.

Ces résultats montrent les performances des Chemcatcher à accumuler des pesticides présents dans une eau marine, élargissant ainsi leurs champs d'application, notamment en terme d'outil de screening dans les eaux salines.

En utilisant les taux d'échantillonnage des pesticides déterminés lors de la calibration en laboratoire, les concentrations moyennes intégrées (C_{twa}) pour les 15 jours d'exposition sont calculées pour les 4 composés quantifiés dans les Chemcatcher (C18/PES). Les valeurs calculées via les Chemcatcher sont comparées aux concentrations moyennes calculées à partir des mesures issues de l'échantillonnage ponctuel.

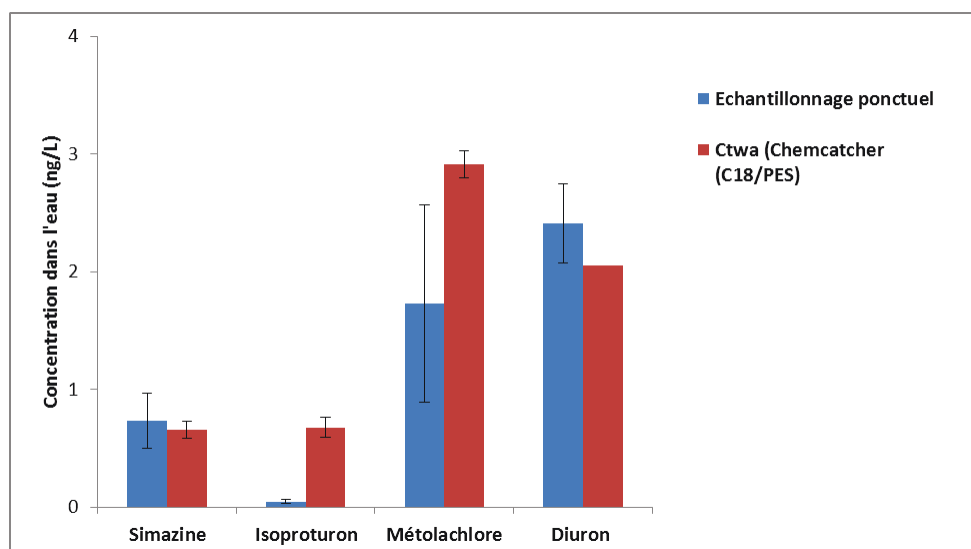


Figure 75 : Concentrations moyennes des pesticides dans l'étang de Thau calculées à partir des Chemcatcher (C18/PES) et de l'échantillonnage ponctuel. Diuron (C_{twa} : $n=1$).

La comparaison des concentrations mesurées et calculées montre que pour la simazine et le diuron, l'écart entre les concentrations moyennes mesurée et calculées est relativement faible (<15%). Par contre, cet écart est de 69% pour le métolachlore, tandis que pour l'isoproturon, le Chemcatcher surestime la concentration mesurée avec un facteur de 14,6.

Rappelons dans un premier temps que la calibration des Chemcatcher a été faite en laboratoire dans une eau déionisée, à une température moyenne de 18°C, et par contre à une vitesse de courant de 21 cm/s. La température d'exposition en laboratoire est similaire à ce milieu d'exposition. Par contre, si l'on considère la différence de la vitesse du courant d'eau (Lab : 21 cm/s ; terrain : 1,6 cm/s), l'utilisation des taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire conduirait à sous-estimer les concentrations des pesticides, comme cela a été observé pour le cas de la Charente à Beillant. Or, ce cas n'est pas observé ici. Dans la Charente, le milieu d'exposition concernait de l'eau douce, par contre, dans l'étang de Thau, il s'agit d'une eau saline. L'interprétation de ces résultats est donc plus complexe.

Conclusion

Les essais d'intercomparaison des échantillonneurs passifs pour des pesticides polaires ont été réalisés dans deux milieux aquatiques, la rivière Charente et l'étang de Thau. Deux configurations de Chemcatcher, C18/PES et SDB-XC/PES, ont été déployées sur chaque site durant 15 jours. La capacité des Chemcatcher à accumuler des pesticides présents dans le milieu a été étudiée et comparée aux résultats obtenus via la méthode d'échantillonnage ponctuel et ceux obtenus avec les échantillonneurs POCIS déployés par les différents laboratoires participants à la campagne.

Dans le cas de Charente, trois composés ont pu être quantifiés dans l'eau via la méthode d'échantillonnage classique (DIA, DEA, métolachlore), tandis que les POCIS et les Chemcatcher, grâce à leur capacité d'accumulation ont permis de quantifier neuf composés, dont l'atrazine, la DIA, la DEA, la simazine, l'isoproturon, le diuron, le métolachlore, l'acétochlore et l'alachlore. Ces résultats démontrent leur performance pour le screening de polluants. Néanmoins, les concentrations moyennes déterminées pour la DEA et le métolachlore, via les Chemcatcher (C18/PES) pour les 15 jours d'exposition, sont très inférieures aux concentrations moyennes issues de l'échantillonnage ponctuel. Les

conditions d'exposition in-situ étant très différentes de celles du laboratoire, les R_s utilisés pour calculer les concentrations dans le milieu aqueux doivent être très supérieures aux R_s in-situ réels des Chemcatcher pour ce milieu, impliquant ainsi une sous-estimation des concentrations des pesticides.

Dans le cas de l'étang de Thau, les deux configurations de Chemcatcher ont permis de quantifier quatre composés, la simazine, l'isoproturon, le diuron et le métolachlore, avec une mauvaise répétabilité d'accumulation pour le diuron, constatée dans le cas des deux configurations des Chemcatcher (C18/PES et SDB-XC/PES).

La comparaison des concentrations mesurées via l'échantillonnage ponctuel, et calculées via les Chemcatcher (C18/PES) en utilisant les taux d'échantillonnage laboratoire, a montré une certaine similarité entre les données obtenues pour la majorité des composés via les deux méthodes, à l'exception de l'isoproturon, pour lequel les résultats indiquent une surestimation très importante de la concentration déterminée par les Chemcatcher. Bien que dans l'ensemble, on constate des résultats satisfaisants, néanmoins, ces données sont assez contradictoires avec la théorie de l'échantillonnage passif, et restent discutables. Des essais supplémentaires dans les eaux marines permettraient d'apporter plus d'éclaircissement à ces résultats.

Dans le cas de la Charente, les résultats obtenus montrent qu'il est nécessaire d'avoir des R_s plus adaptés aux milieux d'exposition, et donc une calibration en condition réelle, afin d'avoir des concentrations plus proches des niveaux réels de pollution.

II.3 : Approche d'une méthode d'extrapolation R_s Lab/ R_s in-situ

a. Principe de l'approche

L'objectif de cette étude est de proposer une méthode d'extrapolation des taux d'échantillonnage des POCIS, déterminés lors de la calibration en laboratoire, à des milieux réels afin de calculer des concentrations fiables.

Rappelons que lors de l'étude de calibration des POCIS réalisée dans le canal BRL (calibration in-situ), des R_s POCIS ont été déterminés (R_s in-situ) pour 10 composés appartenant à la famille des triazines (atrazine, simazine, terbuthylazine), des phénylurées (diuron, isoproturon, chlortoluron), des chloroacétamides (métolachlore), des phénylamides (métalaxyl), et des produits de dégradation des triazines (DIA,DEA,DET). Le Tableau 39 présente les taux d'échantillonnage déterminés sous conditions laboratoire (R_s Lab) et en milieu réel (R_s in-situ) pour ces dix composés.

Le ratio (R_s Lab/ R_s in-situ) indique pour chaque molécule, le rapport entre les taux d'échantillonnage déterminés sous conditions laboratoire et sous conditions environnementales.

Pour la majorité des molécules, ce ratio est compris entre 2,8 et 5,2, à l'exception de la DET, dont le facteur est plus important (7,5). Cette valeur élevée pour la DET s'explique si on considère le R_s lab qui est proche des valeurs observées pour les autres triazines (R_s Lab de la DET quasi similaire aux R_s Lab de l'atrazine, simazine, terbuthylazine) (Tableau 39). Par contre, la valeur de R_s in-situ mesurée pour la DET paraît cette fois très faible comparée aux valeurs des autres molécules mères des triazines (environ deux fois inférieure). Ce comportement à priori différent entre les conditions laboratoire et environnementale est étonnant et nous pousse à considérer la valeur R_s in-situ DET avec précaution.

Pour la terbuthylazine, comme discuté précédemment, sa valeur de R_s Lab déterminée lors de l'étude de calibration (816 mL/j/g) est très inférieure à la valeur répertoriée dans la littérature (1190 mL/j/g) (Lissalde et al, 2011). Pour la suite des discussions, une valeur de 1190 mL/j/g a donc été retenue pour le R_s Lab.

Ces résultats mettent en évidence que les conditions de calibration in-situ, très différentes de celles du laboratoire, ont une influence non-négligeable sur la capacité d'échantillonnage du POCIS. Pour un site dont les conditions environnementales sont proches des conditions d'exposition rencontrées lors de la calibration in-situ, le R_s in-situ permettrait de calculer des concentrations plus fiables comparées à celles que l'on obtiendrait en appliquant le R_s Lab.

Afin de déterminer une méthode de calcul permettant d'obtenir, à partir du R_s Lab, un R_s in-situ fiable, et de calculer une concentration plus représentative du niveau réel de pollution, on se basera sur les taux d'échantillonnage in-situ mesurés lors de l'essai de calibration dans le canal BRL (Tableau 39).

Tableau 39 : Comparaison des taux d'échantillonnage en laboratoire et in-situ.

Famille chimique	Molécule	$R_s \pm \text{Ecart-type}$ ($\text{mL j}^{-1} \text{g}^{-1}$) In-situ (n=2)	$R_s \pm \text{Ecart-type}$ ($\text{mL j}^{-1} \text{g}^{-1}$) Laboratoire (n=3)	r ($R_s \text{ Lab} / R_s$ in-situ)	$R_s \pm \text{Ecart-type}$ ($\text{mL j}^{-1} \text{g}^{-1}$) In-situ (Mazzella et al, 2010)
Triazines	Atrazine	334 \pm 24,4	1269 \pm 174	3,8	295 \pm 40
	Terbutylazine*	320 \pm 62,	*1190 \pm 180	3,7	
	Simazine	264 \pm 26	1089 \pm 161	4,1	315 \pm 45
	DEA	236 \pm 26	664,7 \pm 91	2,8	305 \pm 25
	DET	169 \pm 47	1269 \pm 171	7,5	375 \pm 45
	DIA	-	339	-	125 \pm 10
				$r_m = 4.39$	
Urées	Diuron	402 \pm 86	1284 \pm 217	3,2	-
	Isoproturon	273 \pm 25	1183 \pm 166	4,3	-
	Chlortoluron	240 \pm 22	1257 \pm 156	5,2	-
				$r_m = 4.23$	
Amides	Métalaxyl	290 \pm 46	1321 \pm 199	4,5	-
	Métolachlore	479 \pm 49	1341 \pm 184	2,8	-
				$r_m = 3.65$	

*(Lissalde et al, 2011)

La principale difficulté réside dans le fait que les R_s in situ ne peuvent être calculés que lorsque la molécule est effectivement présente dans le milieu naturel. Or, lors de l'expérimentation sur le canal BRL, seules 10 molécules ont été étudiées, sur les 52 molécules calibrées en laboratoire.

L'approche proposée consiste donc à extrapoler les taux d'échantillonnage in-situ ($R_{s\text{cal}}$ in-situ) à partir des R_s Lab pour des molécules pour lesquelles le R_s in situ n'a pas été mesuré expérimentalement. Ces R_s in situ calculés sont comparés aux R_s in situ réellement mesurés, afin d'évaluer leur pertinence.

b. Méthodes de calcul

Deux méthodes de calcul sont proposées et discutées, afin d'évaluer la méthode la plus efficace conduisant à la meilleure extrapolation des R_s Lab en R_s in-situ.

Méthode 1

Celle-ci consiste d'abord à évaluer, pour chaque famille chimique de composés (triazines, urées, amides), un ratio moyen r_m correspondant à la valeur moyenne des ratios des taux d'échantillonnage ($R_s\text{Lab}/R_s\text{in-situ}$) des composés appartenant à une même famille chimique (Tableau 39). Le $R_{s\text{cal}}$ in-situ de chaque molécule est ensuite déterminé en divisant son $R_s\text{Lab}$ par le r_m .

Ainsi, pour les triazines (atrazine, simazine, terbutylazine, DEA, DET) dont le ratio ($R_s\text{Lab}/R_s\text{in-situ}$) varie entre 2,8 et 7,5 (Tableau 39), une valeur moyenne r_m représentative des cinq triazines (molécules mère + métabolites) est déterminée ($r_m = 4,39$). Les R_s in-situ calculés, via cette méthode, sont présentés dans la colonne r_m (5 triazines) du Tableau 40.

Pour cette même classe chimique, on définit séparément le ratio moyen pour les 3 molécules mères (atrazine, simazine, terbuthylazine : $r_m = 3,88$) et pour les deux métabolites (DEA, DET : $r_m = 5,16$).

Ainsi, le ratio moyen des métabolites sera spécifiquement utilisé pour calculer les R_s in-situ de la DEA et la DET, tandis que le ratio moyen des molécules mères (triazines) sera appliqué pour le calcul des R_s in-situ de la simazine, l'atrazine et la terbuthylazine.

Les valeurs ainsi recalculés sont présentées dans la colonne r_m (famille) du Tableau 40.

Pour les autres familles chimiques (urées et amides), les R_s in-situ calculés sont, de la même façon, obtenus via leurs ratios moyens respectifs et sont présentés dans la colonne r_m (famille).

Méthode 2

Compte tenu du nombre réduit de composés appartenant à une même famille chimique pour lesquels des R_s in-situ ont été mesurés en condition réelle (valeurs de référence), cette deuxième approche a pour but d'évaluer un ratio moyen global issu de toutes les familles chimiques (ratio moyen des triazines+urées+amides) pour ajuster les taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire et ainsi calculer des concentrations plus représentatives.

L'approche consiste donc à calculer un ratio moyen global qui tient compte, dans un premier temps, des rapports (R_s Lab/ R_s in-situ) évalués pour les dix molécules présentées dans le Tableau 39.

Ce ratio moyen tient compte à la fois des molécules mères et des métabolites (DEA et DET). La valeur moyenne calculée est de 4,11 ($n=10$). Les R_s in-situ recalculés via ce ratio moyen global sont présentés dans la colonne r_m total (10 composés) du Tableau 40.

Afin de séparer les métabolites des molécules mères, un autre ratio moyen est calculé en ne prenant pas en compte les rapports (R_s Lab/ R_s in-situ) des deux métabolites. Le r_m ainsi calculé est égal à 3,94 ($n=8$). Les valeurs R_s in-situ recalculées ($R_{s_{cal}}$ in-situ) de cette façon sont présentées dans la colonne r_m total (8 composés / sans métabolites).

Tableau 40 : Comparaison des résultats de différentes méthodes de calcul des R_s in-situ.

					$R_{s\text{cal}}$ in-situ par la méthode 1 mL/j/g		$R_{s\text{cal}}$ in-situ par la méthode 2 mL/j/g		
Famille chimique	Composés	LogK _{ow}	R _s Lab mL/j/g	R _s in-situ (mesuré) mL/j/g	Via r _m (famille) mL/j/g	Via r _m (5 triazines) mL/j/g	Via r _m total (10 composés) mL/j/g	Via r _m total (8 composés) /sans métabolites) mL/j/g	Ecart relatif (Rs calculé-Rs mesuré) en %
Triazines	DEA* (métabolite)	1,5	665	236	129*		162	169	-
	DET* (métabolite)	2,3	1269	169	246*		309	322	-
	Simazine	2,2	1089	264	280	248	265	276	-5%
	Atrazine	2,6	1269	333	327	289	309	322	+3%
	Terbuthylazine	3,2	1190	320	306	271	290	302	-5%
Urées	Chlortoluron	2,4	1257	240	296	-	306	319	-33%
	Diuron	2,7	1284	402	302	-	312	326	-19%
	Isoproturon	2,9	1183	273	278	-	288	300	+10%
Amides	Métalaxyl	1,7	1321	289	359	-	321	335	+16%
	Métolachlore	3,1	1341	479	364	-	326	340	-29%

Tableau 41 : Comparaison de la méthodologie de calcul pour les urées.

Composés	LogK _{ow}	écart relatif (Rs calculé-Rs mesuré) en %	
		via r _m famille (urées)	via r _m global (8 composés)
Chlortoluron	2,4	23	-33
Diuron	2,7	-25	-19
Isoproturon	2,9	2	10

c. Résultats

Cas des triazines (molécules mères)

Pour ces composés (atrazine, simazine, terbutylazine), la correction des R_s Lab, via le ratio moyen spécifique (r_m famille, méthode 1) conduit à des valeurs assez proches des R_s in-situ mesurés lors de la calibration in-situ (Tableau 40). Pour la simazine, le R_s in-situ mesuré est de 264 mL/j/g et le R_s corrigé est égal à 280 mL/j/g. Pour l'atrazine, dont le R_s in-situ mesuré est de 334 mL/j/g, on obtient un R_s corrigé est égal à 327 mL/j/g. Le résultat est également satisfaisant pour la terbutylazine .

En focalisant sur les résultats des R_s in-situ calculés à partir du r_m global (8 molécules mères sans les 2 métabolites, méthode 2), on peut constater que les données obtenues sont très satisfaisantes, avec un écart relatif compris dans un intervalle de $\pm 5\%$ entre les valeurs de R_s in-situ calculées et mesurées (Tableau 40). Ces données sont plus fiables et représentatives que les valeurs obtenues en prenant en compte le ratio moyen global pour les 10 composés (méthode 2).

En conclusion, l'utilisation du r_m global (8 composés, méthode 2) permet de calculer pour les trois molécules mères des triazines, des R_s in-situ très similaires aux valeurs de référence, c'est à dire les R_s in-situ mesurés lors de la calibration in-situ des POCIS dans le canal BRL.

Cas des métabolites de triazines (DEA, DET)

Pour ces métabolites, la valeur élevée de la moyenne du ratio pour les métabolites ($r_m = 5,16$) est due à la DEA en raison d'un ratio ($R_{s\text{Lab}}/R_s$ in-situ) de 7,5. Vue les incertitudes sur le R_s in situ mesuré, il est choisi de prendre comme référence la valeur donnée par la littérature (Mazella et al, 2010), soit 375 mL/j/g (Tableau 39).

Cas des urées

Concernant les molécules de la famille des urées, les rapports ($R_{s\text{Lab}}/R_s$ in-situ) sont compris entre 3,2 (diuron) et 5,2 (chlortoluron). On observe que les R_s in-situ calculés via le r_m global (8 composés, sans métabolite, méthode 2) et le r_m global (10 composés, méthode 2) sont très proches.

En considérant le r_m global (8 molécules), on peut comparer les R_s in-situ calculés via cette méthode et ceux utilisant le r_m (famille urée), aux R_s in-situ réellement mesurés (données de référence).

On observe que l'écart, entre les R_s in-situ calculés via le r_m (famille, méthode 1) ou le r_m global et les valeurs de référence (R_s in-situ mesurés), est très variable d'une molécule à une autre (Tableau 41).

Par exemple, pour l'isoproturon et le chlortoluron, le r_m famille (urées) est plus adapté, surtout pour l'isoproturon (écart par rapport à son R_s in-situ mesuré de 2%), alors que pour le diuron, la différence entre les deux méthodes est moins significative.

Le choix d'une méthodologie d'approche pour le calcul d'un taux d'échantillonnage in-situ pour les urées est limité par l'hétérogénéité des rapports ($R_{s\text{Lab}}-R_s$ in-situ). Pour les urées, il faudrait plus de données de référence (R_s in-situ mesuré) afin d'approfondir l'applicabilité du ratio moyen « famille ». Comparativement aux R_s in situ mesurés, l'application quantitative des R_s in-situ calculés via le r_m global entraine des variations importantes entre les valeurs des concentrations moyennes calculées via les R_s in-situ mesurés et extrapolés.

Pour les applications quantitatives, il est choisi d'appliquer le r_m global sans métabolites (8 composés).

Cas des amides

Le très faible nombre de molécules ($n=2$) rend difficile la discussion sur la méthode de calcul la mieux adaptée pour approcher le R_s in-situ.

Le ratio de la famille des amides (méthode 1) conduit à calculer des valeurs R_s in-situ avec un écart de plus ou moins 24% avec les R_s in-situ mesurés.

L'utilisation (méthode 2) du r_m global (sans métabolite) permet d'obtenir pour le métolachlore, un écart de d'environ 29% par rapport à la valeur de référence, tandis pour le métalaxyl, l'écart est de 16%.

En résumé, pour le calcul du R_s in-situ des différentes familles chimiques de pesticides, pour lesquelles le R_s in situ n'est pas disponible, on utilisera un ratio moyen global hors métabolites ($r_m=3,94$).

Les valeurs des R_s in-situ calculés pour l'ensemble des molécules sont présentées dans le Tableau 42.

La pertinence de cette approche sera évaluée lors des différentes applications environnementales, en comparant les concentrations moyennes des pesticides calculées via le POCIS en utilisant les R_s in-situ calculés et les concentrations moyennes issues de l'échantillonnage ponctuel (méthode classique).

Afin de vérifier la fiabilité de cette méthode de calcul pour l'ensemble des composés des différentes familles chimiques, il serait intéressant de compléter les données manquantes des R_s in-situ (mesurés) pour le reste des molécules lors d'essais supplémentaires de calibration.

d. Conclusion

Les différents approches de calcul du R_s in-situ ont permis de montrer que, malgré le très faible nombre de molécules par famille chimique, l'utilisation d'un ratio moyen global, calculé à partir des rapports (R_s Lab/ R_s in-situ) pour les 8 molécules mères (atrazine, simazine, terbutylazine, diuron, isoproturon, chlortoluron, métalaxyl et métolachlore) sans tenir compte des valeurs des métabolites, permet de réaliser une extrapolation intéressante des R_s Lab, permettant ainsi d'avoir, à quelques exceptions près, des valeurs proches des R_s in-situ mesurées en condition réelle.

Par la suite, il faudrait évaluer et comparer, d'une part, l'applicabilité des R_s in-situ calculés et mesurés (pour au moins les 10 molécules de référence), et d'autre part, vérifier la fiabilité des R_s in-situ calculés pour les molécules pour lesquelles aucune valeur de référence (R_s in-situ mesuré) n'existe.

L'applicabilité des R_s in-situ POCIS mesurés et calculés sera étudiée dans la partie applications environnementales des POCIS dans le Lez et l'Ariège, plus précisément dans la section « analyse quantitative ». Les concentrations des pesticides mesurées dans la phase aqueuse via la méthode d'échantillonnage classique seront comparées aux concentrations moyennes prédites par les POCIS en utilisant les R_s in-situ calculés et mesurés.

Tableau 42 : Valeurs des Rs in-situ recalculés à partir du ratio moyen global (8 composés sans métabolites). *DIA : Rs in-situ calculé via le ratio (RsLab/Rs in-situ) de la DEA.

Composés	Rs (mL.j ⁻¹ .g ⁻¹) Laboratoire	Rs in-situ mesuré	Rs in-situ calculé	Composés	Rs (mL.j ⁻¹ .g ⁻¹)	Rs in-situ mesuré	Rs in-situ calculé
DEA	665	236	-	Imazalil	1080	-	274
DET	1269	169	322	Imazaméthabenz méthyl	871	-	221
DIA*	339	*125	*124	Isoproturon-2CH3	914	-	232
Chlortoluron	1257	241	319	Isoproturon-CH3	1073	-	272
Diuron	1284	402	326	Isoxabène	1032	-	262
Isoproturon	1183	273	300	Linuron	702	-	178
Métalaxyl	1321	289	335	Métamitrone	739	-	188
Métolachlore	1341	480	340	Métazachlore	1282	-	325
Simazine	1089	264	276	Métconazole	1223	-	310
Terbuthylazine	1190	320	302	Méthabenzthiazuron	1219	-	309
Atrazine	1269	333	322	Métobromuron	1083	-	275
Acétochlore	1116	-	283	Métribuzine	1095	-	278
Alachlore	1278	-	324	Monolinuron	1073	-	272
Amétryne	1355	-	344	Napropamide	1353	-	343
Azaconazole	1386	-	352	Néburon	520	-	132
Azoxystrobine	769	-	195	Penconazole	1395	-	354
Boscalide	892	-	226	Prométryne	1380	-	350
Chloroxuron	437	-	111	Propanil	670	-	170
Cyanazine	1261	-	320	Propazine	1587	-	403
Cyproconazole	1356	-	344	Propiconazole	1228	-	312
Desmétryne	1255	-	319	Propyzamide	974	-	247
Diméthénamide	1356	-	344	Prosulfocarbe	353	-	90
Epoxiconazole	1309	-	332	Sébuthylazine	1403	-	356

Fenpropimorphe	1246	-	316	Tébuconazole	946	-	240
Hexaconazole	1422	-	361	Terbutryne	1458	-	370
Hexazinon	1036	-	263	Tétraconazole	695	-	176

II.4 : Validation des R_s in-situ calculés

Conformément à la méthode présentée ci-dessus permettant de calculer des taux d'échantillonnage in-situ (R_s in-situ calculé) des POCIS à partir des taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire (R_s Lab), l'étude ci-après a pour but d'évaluer l'applicabilité des R_s in-situ calculés pour la prédiction de concentrations moyennes représentatives du niveau réel de contamination de différents milieux aquatiques.

Cette validation consiste à comparer les concentrations de pesticides mesurées via la méthode d'échantillonnage ponctuel dans une eau de surface (site du Lez) et souterraine (site de l'Ariège), aux concentrations intégrées (C_{twa}) calculées via le POCIS en utilisant d'une part, les taux d'échantillonnage in-situ calculés (R_s in-situ calculé), et les taux d'échantillonnage in-situ réellement mesurés (R_s in-situ mesuré) lors de la calibration dans le canal BRL.

a. Validation en eau de surface

Le site du Lez est choisi afin d'évaluer la fiabilité des taux d'échantillonnage in-situ calculé pour la détermination de concentrations moyennes de pesticides en eau de surface.

Comme il a été décrit précédemment, les pesticides ont été identifiés aux trois points sélectionnés (source du Lez, amont Lavalette, station Pierre Blanche) où les conditions d'exposition des POCIS sont différentes (vitesse d'écoulement, température, caractéristiques de l'eau).

Rappelons que la station Pierre Blanche se situe en aval de la station Aristide Dumont, où a été réalisée la calibration in-situ des échantillonneurs passifs.

L'efficacité des R_s in-situ calculés sera donc évaluée pour ces trois points de mesure afin de déterminer leurs limites d'applicabilité selon les conditions d'exposition. Le Tableau 43 résume les conditions d'exposition des POCIS pour les trois points de mesure, source du Lez, amont Lavalette et station Pierre Blanche, ainsi que les conditions d'exposition rencontrées lors de la calibration in-situ à la station Aristide Dumont.

Tableau 43 : Paramètre d'exposition des POCIS dans le Lez.

Conditions d'exposition	Durée d'exposition (jours)	Vitesse d'écoulement (cm/s)	Température moyenne (°C)	Nombre de POCIS
Source du Lez (P1)	20	18,2	16,1	3
Amont Lavalette (P2)	20	3	26,2	3
Pierre Blanche (P3)	20	<2,5	27,2	3
Aristide Dumont	20	2,5	8,2	-

Comparaison des concentrations

Rappelons que durant les vingt jours d'exposition des POCIS, trois prélèvements d'eau ont été effectués à différentes dates. L'analyse des échantillons d'eau permet d'avoir une image des teneurs en pesticides dans le milieu durant la période d'échantillonnage. La concentration moyenne de chaque pesticide, pour les différents points de mesure, est calculée en prenant en compte les valeurs des concentrations ponctuelles mesurées aux différentes dates de la campagne.

La concentration moyenne mesurée par les POCIS (C_{twa}) est déterminée à partir de la masse de l'analyte (M_s) extraite des POCIS à la fin de la campagne :

$$\text{Rappel : } C_{\text{twa}} = M_s / (R_s \cdot T)$$

Pour chaque composé, trois valeurs de concentrations moyennes (C_{twa}) seront donc calculées à partir des POCIS :

- La concentration moyenne calculée via le taux d'échantillonnage laboratoire (C_{twa} via R_{sLab}) ;
- La concentration moyenne calculée via le taux d'échantillonnage in-situ mesuré (C_{twa} via R_{s} in-situ mesuré) lors de la calibration in-situ dans le canal BRL.
- La concentration moyenne calculée à partir du taux d'échantillonnage in-situ calculé (C_{twa} via R_{s} in-situ calculé) à partir des R_{sLab} en utilisant la méthode d'extrapolation décrite plus-haut (paragraphe III.II.4).

La comparaison des concentrations moyennes déterminées par ces différentes méthodes est présentée de la Figure 76 à la Figure 78.

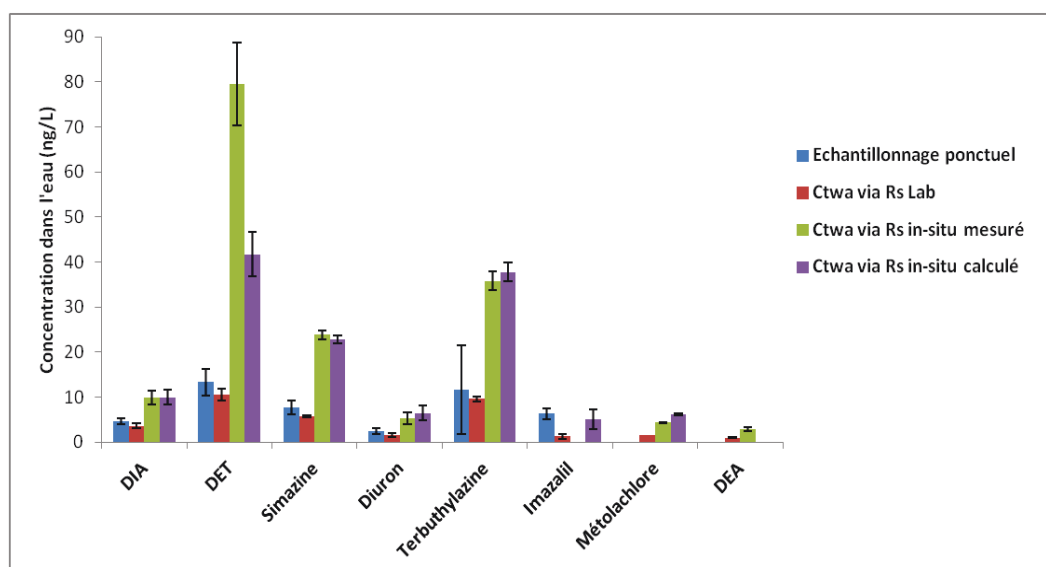


Figure 76 : C_{TWA} par les POCIS via les R_{sLab} , R_{s} in-situ (mesuré), R_{s} in-situ (calculé) et concentrations mesurées par l'échantillonnage ponctuel à la source du Lez.

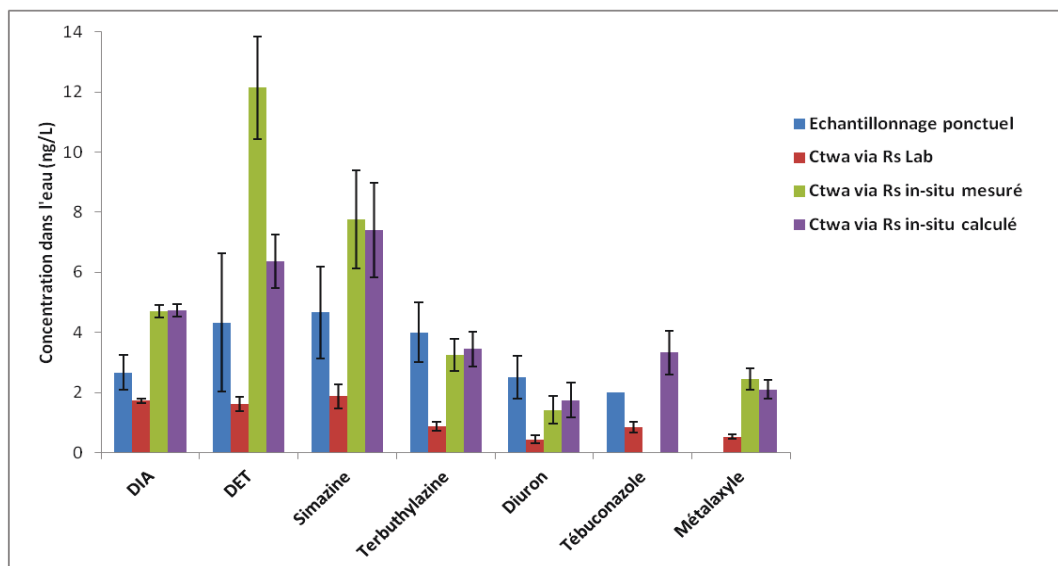


Figure 77 : C_{TWA} par les POCIS via les RsLab, Rs in-situ (mesuré), Rs in-situ (calculé) et concentrations mesurées par l'échantillonnage ponctuel sur le point amont Lavalette.

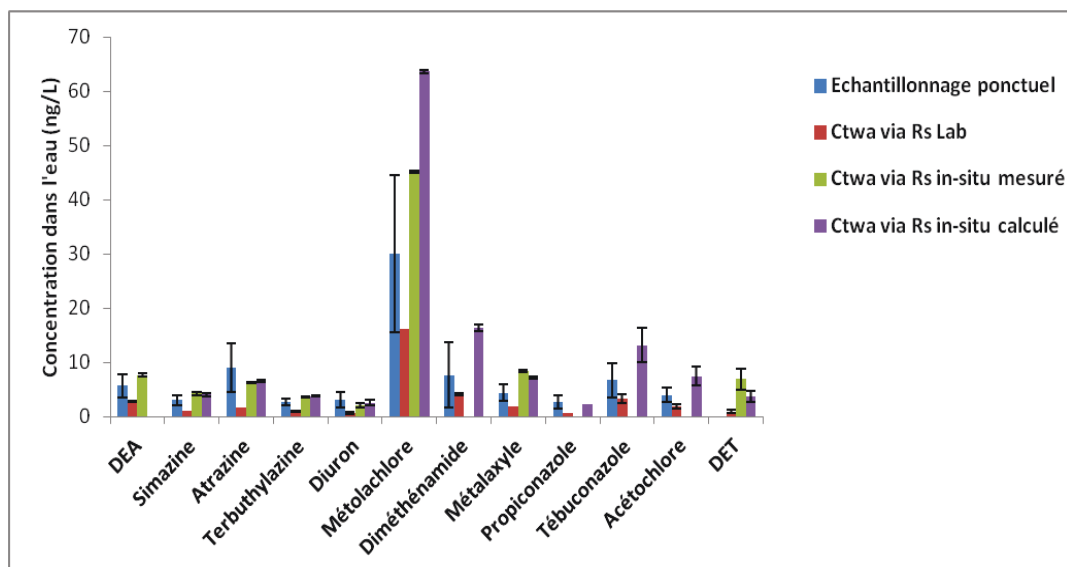


Figure 78 : C_{TWA} par les POCIS via les RsLab, Rs in-situ (mesuré), Rs in-situ (calculé) et concentrations mesurées par l'échantillonnage ponctuel à la station Pierre Blanche.

Pour une meilleure comparaison des concentrations moyennes, seules sont représentées ici les molécules quantifiées au moins deux fois sur les trois échantillons d'eau prélevés au cours de la campagne et dans les POCIS.

Pour la source du Lez (Figure 76), quelles que soient les concentrations mesurées via les R_s in-situ (mesurés et calculés), elles ne permettent pas d'avoir une image représentative du niveau réel des pesticides dans ce milieu (voir échantillonnage ponctuel).

La source du Lez est caractérisée par une vitesse de courant assez importante, alors que les R_s in-situ mesurés et calculés sont caractéristiques d'un milieu peu turbulent, avec des faibles vitesses d'écoulement. Il est donc normal d'observer des écarts importants entre les concentrations mesurées et prédites par les POCIS via les R_s in-situ.

Par contre, l'utilisation des R_s Lab à la source du Lez permet d'obtenir des résultats assez satisfaisants pour la majorité des composés.

Les conditions utilisées pour la calibration des POCIS en laboratoire étant relativement proches de celles des applications terrain, notamment pour le niveau de turbulence, l'extrapolation des R_s Lab est assez bonne pour la majorité des composés, à l'exception de l'imazalil. Pour ce composé, l'application du R_s Lab conduit à sous-estimer d'un facteur 5 la concentration mesurée alors que le taux d'échantillonnage in-situ calculé permet de mieux approcher la valeur réellement mesurée.

La source du Lez est un exemple à part entière démontrant les limites d'extrapolation des R_s in-situ d'un milieu donné à un autre. Pour les sites amont Lavalette et Pierre Blanche, les concentrations obtenues via les R_s Lab indiquent que l'utilisation du R_s Lab POCIS conduit à une sous-estimation des concentrations réelles mesurées.

Une extrapolation efficace d'un taux d'échantillonnage nécessite donc une bonne connaissance des paramètres environnementaux du milieu d'exposition, afin de les comparer aux conditions dans lesquelles a été faite la calibration.

Dans le cas des points amont Lavalette et station Pierre Blanche (Figure 77 et Figure 78), les concentrations prédites par les POCIS via les taux d'échantillonnage in-situ mesurés et calculés sont du même ordre de grandeur que les concentrations moyennes réellement mesurées.

Afin de mieux comparer la fiabilité des R_s in-situ mesurés et calculés, les valeurs des écarts relatifs entre les concentrations prédites par les POCIS (via R_s in-situ mesuré et R_s in-situ calculé) et les concentrations moyennes issues de l'échantillonnage ponctuel sont reportées Tableau 44. Pour un certain nombre de molécules, comme par exemple l'atrazine, la terbutylazine ou la DIA, on obtient approximativement le même résultat pour les deux R_s in-situ (mesuré et calculé). Alors que pour des molécules telles que la simazine, le diuron et le métalaxyl, l'utilisation du R_s in-situ calculé permet d'avoir une meilleure estimation des concentrations réelles.

L'incertitude sur la mesure de la concentration est, par contre, plus importante pour le métolachlore lorsque l'on applique le R_s in-situ calculé. Comparé à l'utilisation du R_s in-situ mesuré, l'erreur sur la concentration est amplifiée d'un facteur 2 dans le cas du R_s in-situ calculé pour ce composé. Parmi les molécules mères pour lesquelles la comparaison de la concentration prédite et mesurée est possible, le métolachlore est le composé pour lequel l'utilisation du R_s in-situ calculé conduit à une incertitude plus importante comparé au R_s in-situ mesuré. Dans le cas de la DET, discuté précédemment, on peut voir que l'utilisation du ratio moyen global (sans métabolites) conduit à un R_s in-situ plus fiable qui permet de calculer de façon plus précise les concentrations.

Pour les molécules pour lesquelles aucun R_s in-situ n'a pas été mesuré, la comparaison des C_{twa} , prédites via le R_s in-situ calculées avec les concentrations moyennes mesurées à partir de l'échantillonnage ponctuel, montre un bon résultat pour la propiconazole quantifiée à la station Pierre Blanche (Figure 78 et Tableau 44), avec un écart de -17% par rapport à la valeur moyenne mesurée. Néanmoins, pour le tébuconazole, la diméthénamide et l'acétochlore, cet écart est plus important. Afin de valider l'application du R_s in-situ calculé pour ces molécules, il faudrait des études de terrain supplémentaires pour confirmer la fiabilité des taux d'échantillonnage calculés.

Tableau 44 : Comparaison des écarts relatifs entre les concentrations prédites par les POCIS (via Rs in-situ mesuré et calculé), et les concentrations mesurées via l'échantillonnage ponctuel pour le site du Lez.

Point	Comparaison	DIA	Simazine	*Terbu	Diuron	DET	DEA	Atrazine	Métalaxyl	Métolachlore	Tébu	*Propi	Acétochlore	*Diméth
Amont Lavalette	Ctwa (Rs in-situ calculé) /Echantillonnage ponctuel	78%	59%	-14%	-30%	47%					66%			
	Ctwa via Rs in-situ mesurée /Echantillonnage ponctuel	76%	66%	-19%	-43%	180%								
Station Pierre Blanche	Ctwa via Rs in-situ calculé /Echantillonnage ponctuel	94%	36%	40%	-15%		89%	-27%	67%	112%	97%	-17%	86%	113%
	Ctwa via Rs in-situ mesurée /Echantillonnage ponctuel	95%	42%	32%	-31%		35%	-30%	94%	51%				

*Terbu (terbuthylazine) ; *Propi (propiconazole),*Diméth (diméthénamide)

b. Validation en eau souterraine

Concernant les eaux souterraines, la comparaison des concentrations mesurées (via l'échantillonnage ponctuel) et calculées via les différents taux d'échantillonnage des POCIS ($R_{s\text{Lab}}$, R_s in-situ mesuré, R_s in-situ calculé) est présentée pour les points de mesure D (Figure 79) et B (Figure 80). Rappelons qu'en Ariège, le suivi a été fait sur chaque point de mesure pendant cinq mois (mai à septembre).

Afin d'avoir la meilleure comparaison possible, il est préférable de choisir une période où les fluctuations des concentrations des différents pesticides dans le milieu sont faibles. En se basant sur ce critère, les résultats sont donc présentés pour la période d'échantillonnage du mois de mai.

Rappelons que sur chaque point de mesure, un seul POCIS est déployé pour une durée de 27 jours au point B, et 26 jours au point D. Pour chaque campagne, deux prélèvements d'eau sont réalisés, correspondant respectivement aux dates de déploiement et de retrait du POCIS. Les concentrations moyennes des pesticides via l'échantillonnage ponctuel correspondent donc à deux échantillons d'eau ($n=2$).

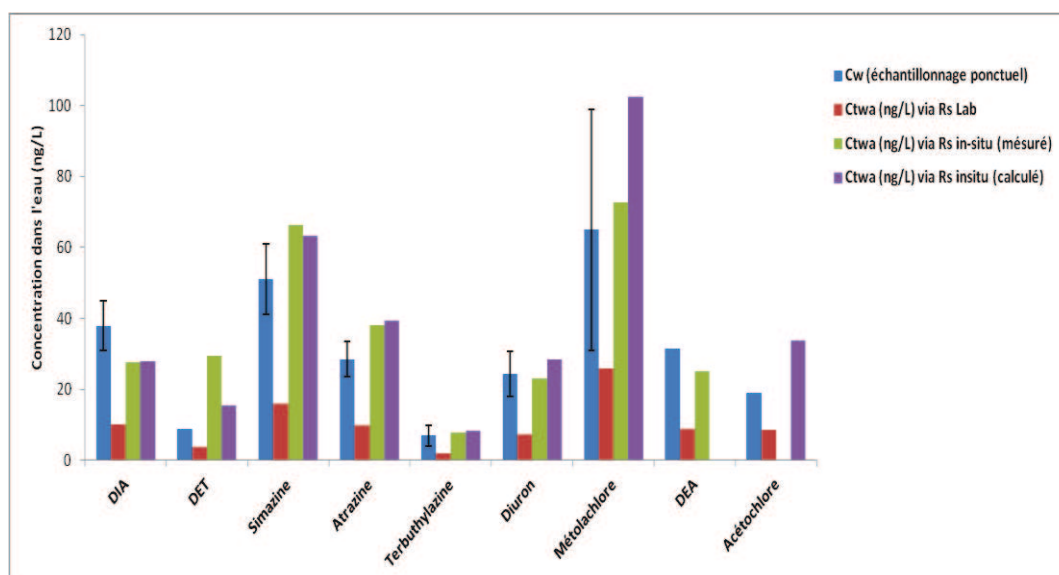


Figure 79 : C_{TWA} via le POCIS et mesurées via l'échantillonnage ponctuel dans l'eau souterraine en Ariège, au point D pour la campagne du mois de Mai.

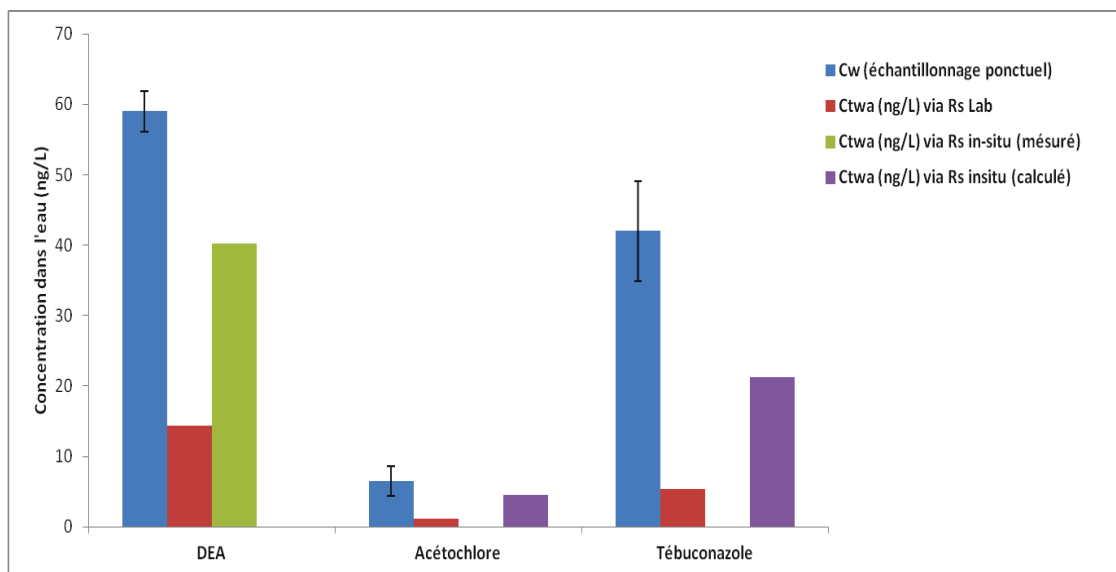


Figure 80 : C_{TWA} via le POCIS et mesurées via l'échantillonnage ponctuel dans l'eau souterraine en Ariège, au point B pour la campagne du mois de Mai.

Pour une meilleure comparaison des concentrations moyennes, seules sont représentées ici les molécules quantifiées dans les deux échantillons d'eau prélevés durant la campagne de Mai. Pour ces deux points de mesure, l'utilisation des R_s Lab ne permet pas d'obtenir des concentrations fiables. On constate, au contraire, une sous-estimation assez importante du niveau de pollution pour l'ensemble des molécules. La faible circulation de l'eau, caractéristique des conditions hydrodynamiques en eau souterraine, doit influencer de façon négative la capacité d'échantillonnage du POCIS, d'où l'inadaptabilité des R_s Lab constatée pour ces milieux. Contrairement aux R_s Lab, l'utilisation des taux d'échantillonnage in-situ conduit à des résultats plus précis, avec une bonne représentativité observée pour la majorité des composés. Pour les composés dont les R_s in-situ mesurés et calculés sont connus, par exemple, l'atrazine, la DIA, la terbuthylazine, et le diuron, on voit que les concentrations prédites sont plus proches des valeurs moyennes issues des mesures ponctuelles. L'écart entre les concentrations prédites et mesurées pour ces molécules est présenté Tableau 45. On peut remarquer, à nouveau pour la DET, que le R_s in-situ mesuré conduit à une concentration beaucoup moins fiable que celle obtenue avec le R_s calculé. Ce qui confirme les résultats obtenus précédemment.

Pour le métolachlore, la comparaison des C_{TWA} avec les concentrations dans l'eau, est difficile à discuter, étant donné le pic de pollution qui survient sur cette période d'échantillonnage. En effet, à la date du déploiement du POCIS au point D, le métolachlore a été quantifié à 41 ng/L, alors que le jour du retrait, sa concentration était de 89 ng/L, soit une variation de plus 50%. Donc, une moyenne calculée à partir de ces deux valeurs ne permet pas de discuter de la fiabilité des taux d'échantillonnage in-situ pour ce composé.

On peut noter que pour les composés pour lesquels aucun R_s in-situ mesuré n'est déterminé, par exemple, l'acétochlore et le tébuconazole, les écarts de concentration entre les valeurs mesurées et calculées sont plus faibles en comparaison avec les données obtenues pour les eaux de surface (Tableau 44). Ce cas a aussi été observé pour les autres molécules.

Dans le cas de l'acétochlore et du tébuconazole l'écart entre les concentrations prédites et mesurées est moins important pour l'acétochlore, comparé au tébuconazole.

Tableau 45 : Comparaison des écarts relatifs entre les C_{TWA} par les POCIS (via Rs in-situ mesuré et calculé), et les concentrations mesurées via l'échantillonnage ponctuel en Ariège au point de mesure D et B pour la campagne de Mai.

Mesure	Comparaison	DIA	DET	Simazine	Atrazine	Terbuthylazine	Diuron	Métolachlore	DEA	Acétochlore	Tébuconazole
Point D	C_{TWA} (Rs in-situ calculé) /Echantillonnage ponctuel	-27%	71%	24%	38%	21%	17%	58%	-	78%	-
	C_{TWA} (Rs in-situ mesurée) /Echantillonnage ponctuel	-27%	227%	30%	34%	14%	-5%	12%	20%	-	-
Point B	C_{TWA} (Rs in-situ calculé) /Echantillonnage ponctuel	-	-	-	-	-	-	-	-	-31%	-49%
	C_{TWA} (Rs in-situ mesurée) /Echantillonnage ponctuel	-	-	-	-	-	-	-	32%	-	-

c. Conclusion

De façon générale, on peut voir que les R_s calculés permettent d'obtenir des résultats très satisfaisants pour la majorité des composés. Malgré les fluctuations importantes observées pour certaines molécules dans les eaux de surface et souterraine, les concentrations prédites par les POCIS (via R_s in-situ calculés) sont fiables, et bien représentatives du niveau réel de pollution par les pesticides. Les taux d'échantillonnage déterminés pour les eaux de surface sont aussi extrapolables en eau souterraine, à condition d'avoir des niveaux de turbulence similaires pour ces deux milieux d'exposition.

Par ailleurs, on constate que les R_s Lab sont aussi extrapolables dans une eau de surface, et permettent d'obtenir des valeurs fiables, dans une situation où les conditions d'exposition in-situ et laboratoire sont similaires.

Par conséquent, pour les applications environnementales (Guyane, Ariège et Lez) impliquant une utilisation quantitative des POCIS (analyse quantitative), les concentrations calculées à partir des R_s in-situ des POCIS seront faites en utilisant pour l'ensemble des molécules, leurs taux d'échantillonnage in-situ calculé.

RESULTAT ET DISCUSSION : APPLICATIONS ENVIRONNEMENTALES

I- Analyse qualitative et potentiel des échantillonneurs passifs pour un screening des pesticides

Dans cette section sont présentées les données obtenues lors de différentes campagnes d'échantillonnage pour le site de la Guyane, du Lez et de l'Ariège. Les résultats discutés ici portent surtout sur l'efficacité des échantillonneurs passifs en tant qu'outil de screening en comparant leurs performances à la méthode d'échantillonnage classique au niveau de l'identification de pesticides présents dans les eaux superficielles et souterraines.

I.1 : Cas de la Guyane

Cette étude fait suite à une enquête de terrain réalisée au cours de l'année 2011 en Guyane (RP-60394, BRGM, 2011), ayant pour objectif de localiser des zones pouvant subir une pression de polluants plus importante que d'autres, s'agissant d'exutoire à des zones agricoles, ou plus contraintes par l'utilisation de phytosanitaires. Afin d'apporter plus d'information sur la nature et la distribution des pesticides dans ces milieux, mais aussi pour évaluer la contribution des différents affluents à la pollution des cours d'eau, il a été choisi d'évaluer le potentiel des POCIS comme outil de screening.

Pour chaque site d'étude (Cacao et Javouhey), 5 échantillonneurs ont été installés selon le positionnement suivant :

- un dispositif situé en amont de chaque site, au niveau du cours d'eau principal, afin de détecter les éventuels phytosanitaires qui pourraient être attribués à un rejet extérieur à la zone étudiée,
- un dispositif situé en aval de chaque site étudié, au niveau du cours d'eau principal, afin de d'identifier les différents rejets,
- Trois dispositifs situés dans les affluents tributaires du cours d'eau principal de chaque site, afin d'évaluer le transit des substances actives par ces affluents.

a. Site de Cacao

Pesticides identifiés

Les analyses des échantillons d'eau et des POCIS pour le site de Cacao révèlent la présence de 6 pesticides, dont 5 herbicides (diuron, acétochlore, linuron, métolachlore, propyzamide) et 1 fongicide (azoxystrobine).

Le Tableau 46 présente la répartition de ces composés aux différents points de mesure, et compare l'efficacité de l'échantillonnage passif par rapport à l'échantillonnage ponctuel en matière d'identification des pesticides.

Les résultats sont présentés sous forme d'analyse qualitative, en associant le signe positif (+) lorsque le composé est quantifié et le signe négatif (-) pour le cas contraire. Parmi les six

composés quantifiés à Cacao, l'azoxystrobine est la seule molécule identifiée après l'échantillonnage ponctuel, alors que les POCIS conduisent à un screening plus efficace conformément au nombre de composés identifiés (Tableau 46).

L'étude de la distribution spatiale des pesticides sur le site de Cacao peut donc aisément se faire à partir de l'interprétation des résultats issus de l'analyse des extraits des POCIS déployés sur les cinq points de mesure (Figure 81).

Distribution spatiale des pesticides

Parmi les pesticides identifiés, l'acétochlore est le seul composé présent au point de mesure situé en amont des affluents (cacP5). Il est, par ailleurs, retrouvé dans les 5 stations de mesure (Figure 81).

La contribution qualitative de pesticides des différents affluents diffère selon les molécules. Par exemple, l'azoxystrobine, le métolachlore et l'acétochlore sont présentes sur les trois affluents, tandis que d'autres substances actives ne sont identifiées que sur l'un des trois tributaires. Par exemple, le linuron provient uniquement de la crique Griffolet et la propyzamide de la crique Sainte-Marie, alors que seul le diuron n'est retrouvé que sur deux des trois tributaires de la Comté, en occurrence, la crique Griffolet et Sainte-Marie.

Cette distribution inégale dans les trois affluents tributaires peut être liée à l'application de produits phytosanitaires différents selon les cultures situées à proximité de ces petits cours d'eau. D'autres phénomènes plus complexes peuvent limiter l'apport de pesticides dans ces cours d'eau comme par exemple : les quantités appliquées, l'état du terrain (pentu ou pas), les phénomènes de rétention/ou de dégradation selon les propriétés physicochimiques et biologiques des sols cultivés, etc.

Concernant le point en aval (cacP1), on observe que seuls l'acétochlore et le métolachlore sont quantifiés en ce point.

L'identification de l'acétochlore à ce point (cacP1) s'explique car il est également présent au point amont (cacP5), et dans les trois affluents tributaires qui se jettent dans la Comté.

Concernant le métolachlore, son absence au point amont (cacP5) et sa présence au point aval (cacP1) indique une pollution de la Comté engendrée principalement par les trois affluents.

Cependant, certains composés ne sont pas identifiés par le POCIS positionné en aval (CacP1). Ceci peut être lié à une teneur plus faible dans la Comté due, soit à un phénomène de dilution des composés. Pour le métolachlore, composé apporté dans la Comté via les trois affluents, il est le seul identifié au point de sortie en aval dans la Comté (Figure 81). En termes de screening, les POCIS sont très performants en matière d'identification des pesticides présents dans ce milieu, en comparaison avec la méthode d'échantillonnage, qui malgré la faible fréquence d'échantillonnage, n'a permis d'identifier qu'un seul composé, l'azoxystrobine.

L'étude de la distribution spatiale des pesticides, identifiés grâce aux POCIS, démontre le rôle joué par les affluents au niveau leurs apports en pesticides dans la Comté, avec, cependant, une distribution inégale de certains composés dans les trois cours d'eau tributaires.

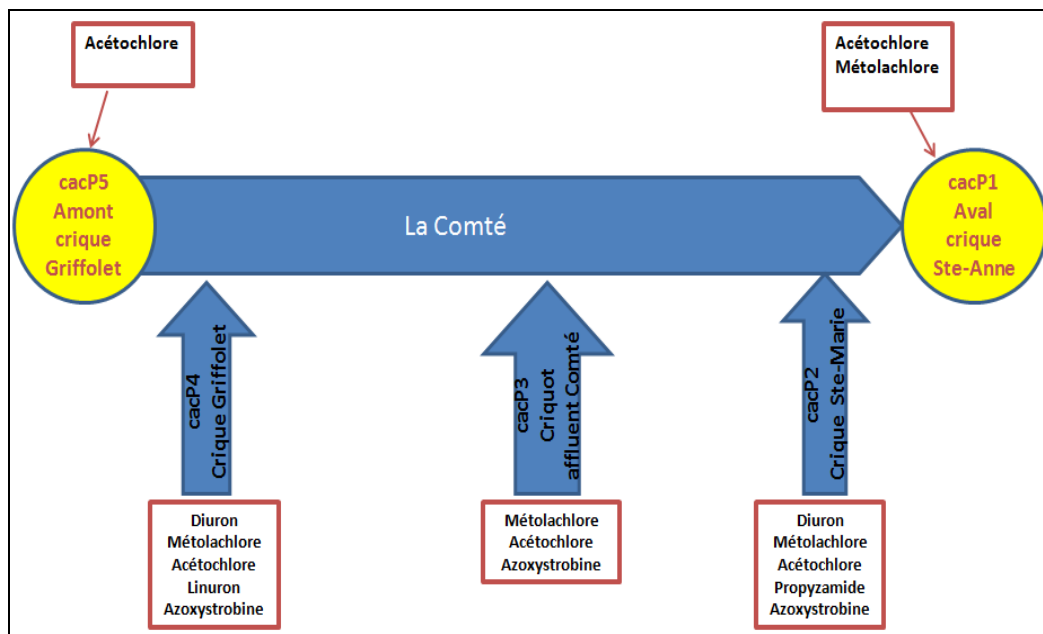


Figure 81 : Distribution spatiales des pesticides identifiés via les POCIS dans les cours d'eau du site de Cacao.

Tableau 46 : Identification des pesticides dans le site de Cacao.

Position	Amont		Affluents						Aval	
N° station	cacP5 (Amont Crique Griffolet)		cacP2 (Crique Ste Marie)		cacP3 (Crique affluent Comté)		cacP4 (Crique Griffolet)		cacP1 (Aval Crique Ste Anne)	
Molécules quantifiées	POCIS	Echantillonnage ponctuel	POCIS	Echantillonnage ponctuel	POCIS	Echantillonnage ponctuel	POCIS	Echantillonnage ponctuel	POCIS	Echantillonnage ponctuel
Diuron	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-
Acétochlore	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Linuron	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-
Métolachlore	-	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Propyzamide	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Azoxystrobine	-	-	+	+	+	+	+	+	-	-

b. Site de Javouhey

Pesticides identifiés

Pour Javouhey, l'analyse des échantillons d'eau prélevés sur les 5 points de mesure n'a révélé la présence d'aucun des composés cibles. Cependant, la présence de 5 pesticides a été mise en évidence grâce au POCIS, dont 3 herbicides (acétochlore, métolachlore, diuron) et 1 fongicide (propiconazole) (Tableau 47).

Les herbicides identifiés, pour ce site, sont identiques à ceux retrouvés sur le site de Cacao.

Distribution spatiale des pesticides

Une distribution inégale est constatée dans les trois affluents : on retrouve, par exemple, le diuron uniquement sur la crique Populo ; le métolachlore est identifié à la fois sur la Grande Crique et sur le criquot affluent de l'Acarouany ; tandis que seul l'acétochlore est présent dans les trois affluents. Comme pour le site de Cacao, l'acétochlore est le seul composé quantifié pour toutes les stations de mesure.

L'analyse du POCIS déployé en aval du site (jaP1 : aval Grande Crique) présente un résultat intéressant concernant le propiconazole. En effet, celui-ci est quantifié au point aval de la Grande Crique (jaP1), tandis qu'il n'a été identifié, ni au point en amont du site (jap4), ni dans les affluents (jaP3, jaP2, jaP5) (Figure 82). Cependant, il existe un affluent de la Grande Crique en aval du point d'échantillonnage JAP5, qui pourrait être à l'origine de la présence du propiconazole mesuré sur l'Acarouany dans sa partie aval.

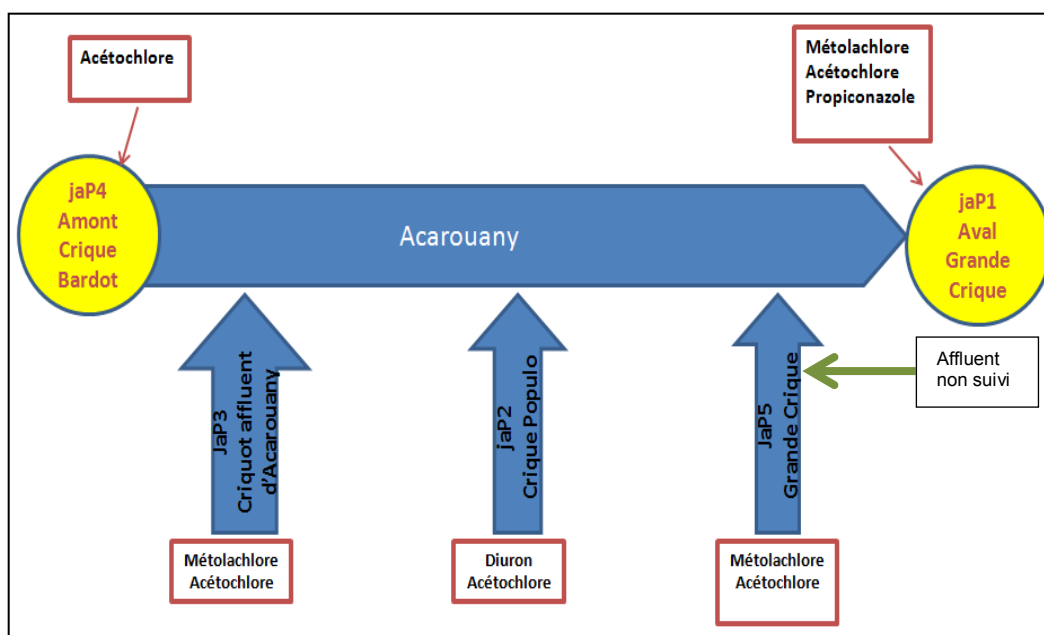


Figure 82 : Distribution spatiales des pesticides identifiés via les POCIS dans les cours du site de Javouhey.

Le métolachlore est absent en amont (jaP4 : Amont Crique Bardot), mais présent en aval, au point de sortie du périmètre d'étude (Figure 82). Par conséquent, l'apport de ce pesticide est un exemple de pollution de l'Acarouany essentiellement due aux affluents Grande Crique (jaP5) et Criquot (jaP3).

Tableau 47 : Identification des pesticides dans le site de Javouhey.

Position	Amont		Affluents						Aval	
Point de mesure	Amont Crique Bardot JaP4		Crique affluent Acarouany JaP3		Crique Populo JaP2		Grande Crique JaP5		Aval Grande Crique JaP1	
Molécules quantifiées	POCIS	Echantillonnage ponctuel	POCIS	Echantillonnage ponctuel	POCIS	Echantillonnage ponctuel	POCIS	Echantillonnage ponctuel	POCIS	Echantillonnage ponctuel
Acétochlore	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Métolachlore	-	-	+	-	-	-	+	-	+	-
Diuron	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Propiconazole	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-

Conclusion

Pour cette étude, les échantillonneurs POCIS ont été déployés dans les eaux de surface de Guyane durant 20 jours, afin d'évaluer la présence ou l'absence de pesticides sur deux sites pilotes, Cacao et Javouhey, historiquement identifiés comme zone d'activités agricoles avec usage de produits phytosanitaires. Les résultats d'analyse obtenus via les POCIS ont montré la présence de 6 pesticides différents pour l'ensemble des deux sites, en grande majorité des herbicides. Parmi eux, des substances actives interdites d'usage en France sont identifiées, comme le diuron et l'alachlore.

Pour l'ensemble des molécules quantifiées sur les deux sites d'étude, les résultats ont montré que la majorité des pesticides apportés dans les cours d'eau principaux (Comté à Cacao et Acarouany à Javouhey) proviennent des affluents qui traversent très probablement des zones impactées par des produits phytosanitaires.

Concernant l'aspect screening, les POCIS ont permis d'identifier un nombre plus élevé de composés par rapport à la méthode classique d'échantillonnage, démontrant leur efficacité d'échantillonnage pour des pesticides sous un climat tropical. Ce premier diagnostic a permis de cerner, grâce aux POCIS, le rôle joué par certains affluents tributaires concernant l'apport de pesticides dans les cours d'eau principaux des sites de Cacao et de Javouhey.

1.2 : Cas du Lez

Pour cette étude, les POCIS et les Chemcatcher ont été déployés au niveau de 4 points (P1, P2, P3, P4) :

Le point P1 correspond à la source du Lez.

Le point P2 à la station de kayak de Lavalette, situé à 8 km en aval de la source, et à 300 m en amont de l'exutoire de l'eau du Canal BRL dans le Lez.

Le point P3 correspond à l'exutoire des eaux du Canal BRL à Lavalette.

Le point P4 est situé sur le Lez et à 300 m en aval de l'exutoire de l'eau du Canal BRL à Lavalette.

a. Pesticides identifiés

Comparaison générale des données

Les molécules identifiées sur les trois points de mesure (source du lez, amont Lavalette et station Pierre Blanche) sont présentées dans le Tableau 48. Comme précédemment, les résultats sont présentés sous forme d'analyse qualitative. Pour chaque point de mesure, les composés identifiés via la méthode d'échantillonnage passif (POCIS et Chemcatcher avec ou sans membrane) sont comparés à ceux obtenus par la méthode d'échantillonnage ponctuel, afin de comparer et d'évaluer leurs performances.

Les résultats des analyses montrent la présence de 21 composés répartis sur l'ensemble des trois points de mesures. Les composés quantifiés correspondent essentiellement à des herbicides de la famille des triazines et à leurs produits de dégradation (atrazine, simazine, propazine, terbutylazine, terbutryne, prométryne, DIA, DEA, DET), des chloroacétanilides (alachlore, métolachlore, acétochlore, métazachlore), des phénylurées (diuron, linuron, chlortoluron) et des fongicides de la famille des triazoles (cyproconazole, époxiconazole, tébuconazole, tétraconazole, flusilazole). Pour les trois sites, le nombre de composés identifiés par les échantillonneurs passifs (POCIS et Chemcatcher) est toujours plus élevé par rapport au nombre de molécules quantifiées via la méthode d'échantillonnage ponctuel.

Tableau 48 : Comparaison des résultats d'analyse des pesticides quantifiés sur les différents sites à partir des deux méthodes d'échantillonnage.

Composés	Source du Lez				Amont Lavalette			Station Pierre Blanche			
	Ech. ponctuel	POCIS	Chem (C18/PES)	Chem (C18)	Ech. ponctuel	POCIS	Chem (C18/PES)	Ech. ponctuel	POCIS	Chem (C18/PES)	Chem (C18)
DEA	-	+	-	-	-	-	-	+	+	-	-
DET	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	-
DIA	+	+	-	-	+	+	-	+	+	-	-
Diuron	+	+	-	+	+	+	-	+	+	+	+
Imazalil	+	+	-	+	-	-	-	-	-	+	+
Métalaxyl	+	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+
Métolachlore	-	+	-	+	-	-	-	+	+	+	+
Simazine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
Terbuthylazine	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+
Fenpropimorphe	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Prochloraze	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Atrazine	+	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Penconazole	-	-	+	+	-	+	+	-	-	-	+
Flusilazole	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Tébuconazole	-	-	-	-	+	+	-	+	+	+	+
Azoxystrobine	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	+
Acétochlore	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+
Chlortoluron	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-
Diméthénamide	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
Propiconazole	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	+
Cyprodinyl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
Nombre de molécules quantifiées	10	11	4	7	8	8	4	13	14	7	14

Ce résultat démontre la capacité de ces outils à améliorer la sensibilité de la méthode analytique, permettant ainsi une meilleure identification des pesticides présents dans le milieu aquatique.

L'utilisation des échantillonneurs passifs en tant qu'outils de screening, pour le diagnostic d'un milieu aquatique susceptible d'être pollué par les pesticides, semble être une approche très intéressante. Néanmoins, quelques points pertinents sont à souligner :

- L'utilisation du Chemcatcher sans membrane PES (Chemcatcher C18) permet de quantifier un nombre plus important de composés par rapport à la configuration comprenant une membrane de diffusion. En effet, sans la membrane PES, la résistance à la diffusion des pesticides vers la phase réceptrice du Chemcatcher est moins élevée, permettant ainsi d'accroître le flux des polluants vers l'échantillonneur et donc leur accumulation. La configuration du Chemcatcher sans membrane PES est une solution satisfaisante en termes d'outil de screening.
- La comparaison du nombre de composés identifiés sur chaque site par les POCIS et les Chemcatcher (C18/PES) montre, sans surprise, que le POCIS reste l'outil le plus efficace quel que soit le milieu, avec au moins deux fois plus de composés identifiés par rapport au Chemcatcher (C18/PES). Ceci pourrait être lié à une faible affinité de certaines molécules pour la phase réceptrice du Chemcatcher, comme cela a été démontré dans le cas de la DIA et de la DEA (Chapitre IV.I.1).

Rappelons que la phase réceptrice du POCIS (version pharmaceutique) est constituée d'une phase solide formée d'un co-polymère (DVB-N-vinylpyrrolidone) qui privilégie à la fois des interactions hydrophiles et lipophiles, permettant d'élargir le spectre d'application du POCIS vis-à-vis de molécules aux propriétés physico-chimiques extrêmement variées. Pour mémoire, la surface d'échantillonnage du POCIS (41 cm²), est plus importante que celle du Chemcatcher (17 cm²).

b. Accumulation des pesticides par les Chemcatcher et POCIS

Cas des Chemcatcher

En prenant en compte les quantités de pesticide accumulées dans les différents réplicats des échantillonneurs passifs exposés à la source du Lez et à la station Pierre Blanche, on peut noter que, dans le cas des Chemcatcher sans membrane PES (Figure 83 et Figure 84), leur capacité d'accumulation est très différente entre la source du Lez et la station Pierre Blanche.

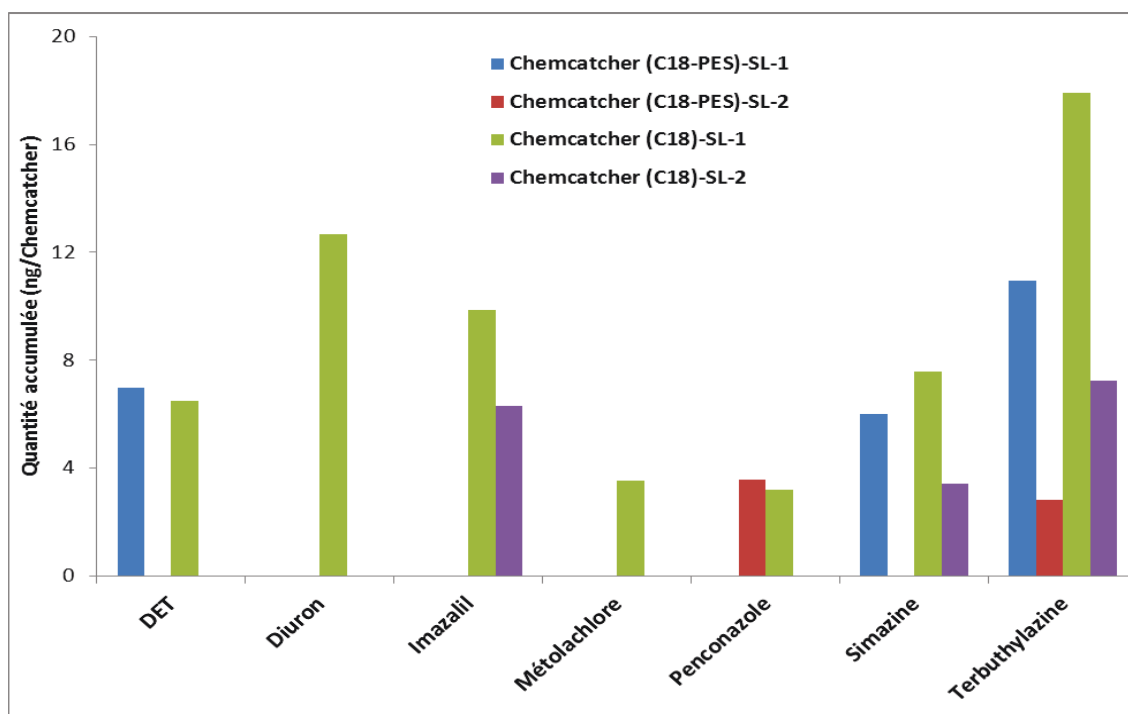


Figure 83 : Réplicats des quantités de pesticide accumulées dans les Chemcatcher déployés à la source du Lez (SL).

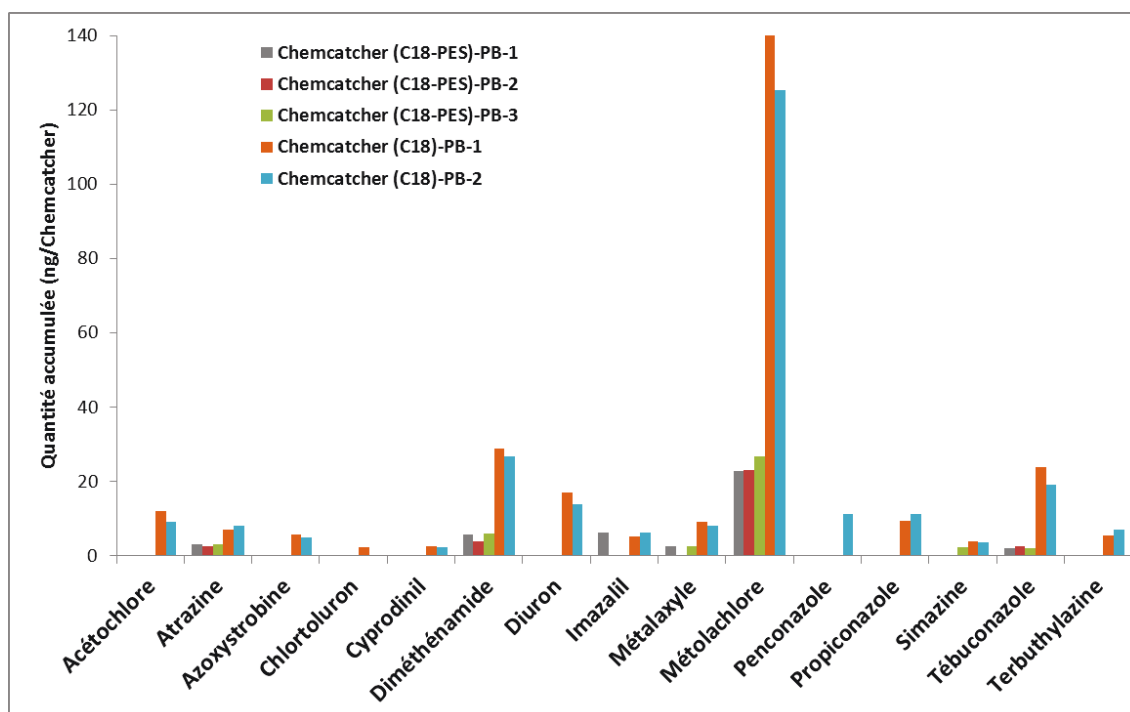


Figure 84 : Réplicats des quantités de pesticide accumulées dans les Chemcatcher déployés à la station Pierre Blanche (PB).

Ce résultat reste surprenant car, à la station Pierre Blanche, les Chemcatcher ont subi un phénomène de biofouling suite à un envasement des cages d'exposition. Ce phénomène a été surtout observé pour les deux configurations de Chemcatcher (avec et sans membrane PES) (Figure 85), alors qu'à la station hydrométrique de la source du Lez, les échantillonneurs sont restés parfaitement exposés pendant toute la période de la campagne.



Figure 85 : Dépôt de vase dans les Chemcatcher exposés à la station Pierre Blanche du canal BRL.

En observant les quantités de pesticides accumulées dans les différents réplicats de Chemcatcher (avec et sans membrane), on s'aperçoit qu'il y a une différence considérable entre les masses accumulées dans les réplicats.

Par exemple, parmi les Chemcatcher (C18/PES) déployés en triplicat à la source du Lez (Figure 83), seulement deux échantillonneurs ont permis de détecter des pesticides, bien qu'ils soient tous les trois exposés de la même façon. Pour certaines molécules piégées dans ces Chemcatcher, telles que la DET, le penconazole et la simazine et la terbuthylazine les quantités accumulées sont très différentes entre les réplicats. Par exemple, la DET et la simazine ne sont piégées efficacement que par un seul Chemcatcher exposé à la source du Lez (Figure 83), alors que le penconazole n'est quantifié que dans l'autre réplicat.

Pour la station Pierre Blanche (Figure 84), on observe une grande disparité : pour des molécules telles que l'atrazine, la diméthénamide, le métolachlore ou la terbuthylazine, le piégeage est identique pour les différents réplicats de chaque configuration de Chemcatcher, alors que, pour des composés comme la simazine, le penconazole ou l'imazalil, le problème de répétabilité est à nouveau constaté. Ce cas a également été observé pour les Chemcatcher déployés sur le site amont Lavalette (annexe 8).

Cas des POCIS

Les concentrations des pesticides dans les différents réplicats du POCIS sont relativement similaires pour la majorité des composés (sauf exception : prochloraze et fenpropimorphe), démontrant une bonne répétabilité de piégeage des pesticides par cet échantillonneur à la source du Lez et à la station Pierre Blanche (Figure 86 et Figure 87). Une conclusion identique est faite concernant la répétabilité de l'accumulation dans les POCIS déployés sur le site en amont de Lavalette (Annexe 9).

Le manque de répétabilité observé à la source du Lez pour le prochloraze peut s'expliquer par sa faible affinité pour le POCIS, démontrée en laboratoire. En effet, lors de la calibration en laboratoire des POCIS, la courbe décrivant la cinétique d'accumulation du prochloraze dans le POCIS a montré la présence d'une importante phase de latence, avec une allure d'accumulation curviligne, indiquant une faible interaction avec la membrane PES du POCIS (Chapitre IV.1.2). Comme il a été montré précédemment, lors de la calibration in-situ, la capacité d'échantillonnage des POCIS est fortement affectée par les conditions environnementales, avec un rapport $R_{s\text{Lab}}/R_s$ in-situ au moins égal à deux. Il est donc probable que la phase de latence, observée en laboratoire, soit plus importante lors d'une exposition en milieu réel. En laboratoire, l'accumulation de la fenpropimorphe dans le POCIS n'a présenté aucune phase de latence, par contre sa cinétique d'accumulation est très faible en comparaison aux autres molécules.

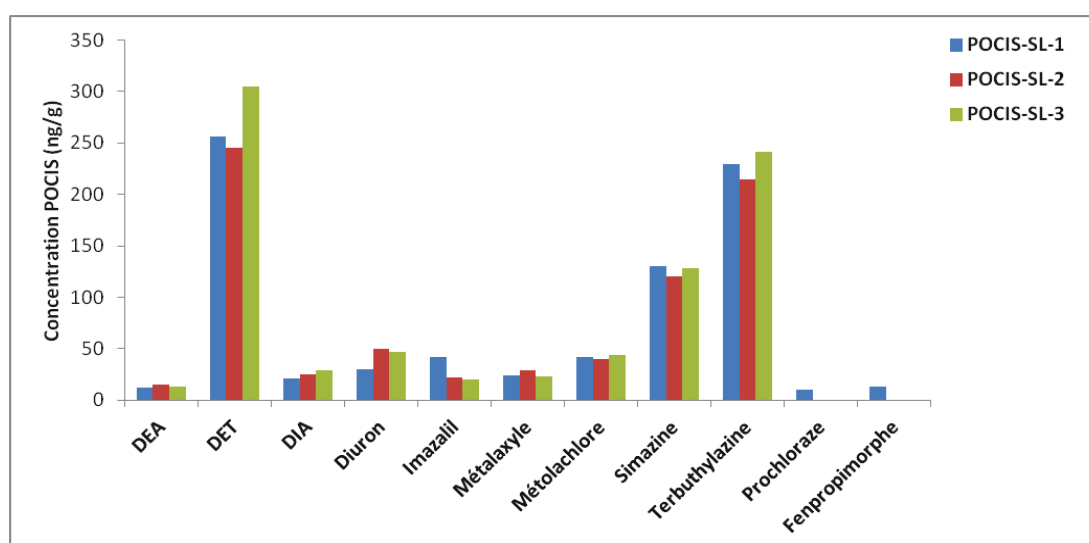


Figure 86 : Réplicats des quantités de pesticide accumulées dans les POCIS déployés à la station Source du Lez.

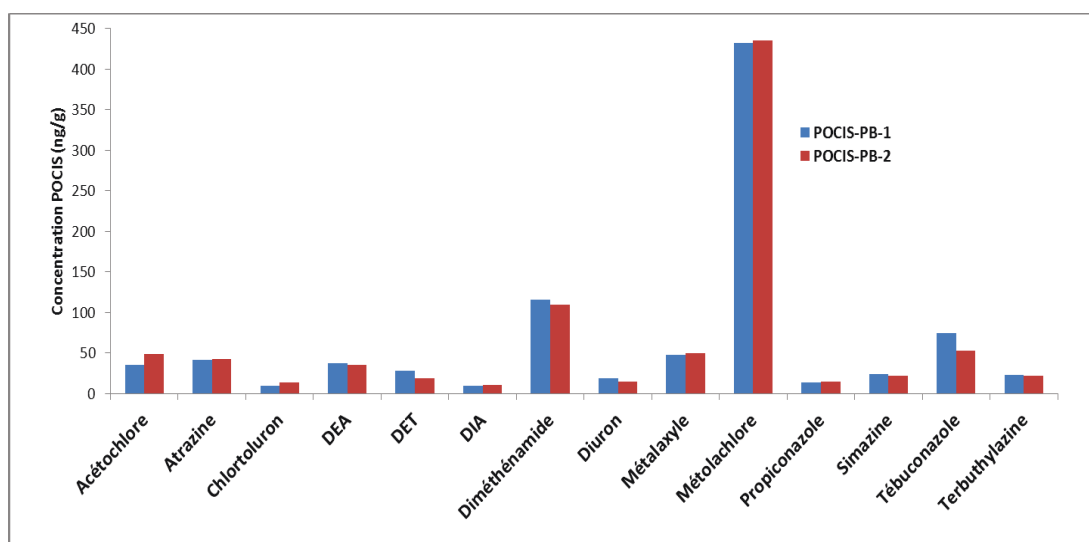


Figure 87 : Réplicats des quantités de pesticide accumulées dans les POCIS déployés à la station Pierre Blanche (PB).

Avantage d'un co-déploiement POCIS-Chemcatcher

En termes de nombre de composés identifiés, les performances des Chemcatcher C18 sans membrane PES sont équivalentes à celles des POCIS à la station Pierre Blanche. Par contre à la source du Lez, les Chemcatcher (C18) sont moins efficaces, non seulement par rapport aux POCIS, mais aussi par rapport à la méthode d'échantillonnage ponctuel (Figure 86 et [Tableau 48](#)).

Bien que les POCIS permettent de quantifier un nombre plus important de pesticides par rapport aux Chemcatcher, il existe tout de même un certain avantage à déployer ces deux échantillonneurs simultanément. En effet, les résultats montrent que certaines molécules ne sont identifiées que par les Chemcatcher, c'est le cas par exemple :

- à la source du Lez, où le penconazole n'est détecté que par les Chemcatcher, alors qu'il n'est identifié ni par les POCIS, ni dans les échantillons d'eau ([Tableau 48](#)),
- à la station Pierre Blanche, où l'imazalil et l'azoxystrobine sont les seuls composés à être uniquement identifiés via les Chemcatcher ([Tableau 48](#)),
- et sur le site amont Lavalette, où l'azoxystrobine est identifié spécifiquement à l'aide des Chemcatcher ([Tableau 48](#)).

Certains composés comme la DIA, la DEA, le prochloraze et la fenpropimorphe, ne sont pas identifiés par les Chemcatcher, et ceci quelles que soient leurs configurations (avec ou sans membrane PES).

Concernant la DIA et la DEA, les expériences en laboratoire (validation laboratoire) ont permis de mettre en évidence la faible affinité de ces molécules pour les Chemcatcher, avec notamment l'existence de faibles interactions entre ces composés et l'Empore disque C18 (Chapitre IV.I.1). Concernant le prochloraze et la fenpropimorphe, aucun test en laboratoire n'a été fait pour étudier leurs comportements vis-à-vis du Chemcatcher, bien que ces deux composés s'accumulent déjà très mal dans le POCIS.

Dans l'ensemble, l'analyse de ces résultats montre donc l'intérêt du co-déploiement POCIS-Chemcatcher dans le but d'identifier un large spectre de pesticides.

c. Distribution spatiale des pesticides

L'utilisation combinée des échantillonneurs passifs (POCIS, Chemcatcher (C18/PES), Chemcatcher (C18)) permet clairement d'identifier un nombre plus important de composés par rapport à la méthode classique d'échantillonnage. Leurs expositions à des points de mesure clefs, ont permis d'établir une première analyse de la distribution des différents pesticides au niveau du cours d'eau du Lez.

Le [Tableau 49](#) résume la répartition des pesticides quantifiés à l'aide des échantillonneurs passifs sur les 3 points de mesures (P1 = source du Lez ; P2 = station Pierre Blanche, P3 = amont Lavalette), ainsi que les molécules quantifiées via l'échantillonnage ponctuel au point P4 (aval Lavalette). Rappelons que les échantillonneurs passifs déployés sur ce point ont été vandalisés, et donc aucune donnée ne sera fournie pour ce point via les échantillonneurs passifs. Ce point de mesure représente la résultante des pesticides apportés par le canal BRL sur le Lez à Lavalette et ceux issus de la source du Lez.

Tableau 49 : Distributions des pesticides identifiés par les échantillonneurs passifs

Molécules	Source du Lez P1	Amont Lavalette P2	Station Pierre Blanche P3	Aval Lavalette Via échantillonnage ponctuel P4
DIA	+	+	+	+
Diuron	+	+	+	+
Métalaxyle	+	+	+	+
Simazine	+	+	+	+
DET	+	+	+	-
Terbutylazine	+	+	+	-
Penconazole	+	+	+	-
Imazalil	+	-	+	-
DEA	+	-	+	+
Métolachlore	+	-	+	+
Fenpropimorphe	+	-	-	-
Prochloraze	+	-	-	-
Atrazine*	(Echantillonnage ponctuel)	-	+	+
Tébuconazole	-	+	+	+
Azoxystrobine	-	+	+	-
Flusilazole*	-	(Echantillonnage ponctuel)	-	+
Acétochlore	-	-	+	+
Chlortoluron	-	-	+	-
Diméthénamide	-	-	+	+
Propiconazole	-	-	+	-
Cyprodinyl	-	-	+	-
Propyzamide	-	-	-	+

L'évaluation de la distribution spatiale des pesticides dans le Lez indique plusieurs points intéressants.

Le diuron, le métalaxyle, la simazine et la DIA sont les seules molécules à être détectées sur les 4 points de mesure, et la présence de ces composés en aval de Lavalette (P4) (analysés dans les échantillons d'eau) est liée à la fois à l'apport de ces composés par l'eau du Rhône via le canal BRL et par la source du Lez.

La terbuthylazine, le penconazole et la DET sont identifiés aux trois points de déploiement des échantillonneurs (apport par la source et présence dans l'eau du Rhône). Par contre ces composés n'ont pas été mis en évidence au point aval de Lavalette, démontrant les limites de sensibilité de la méthode d'échantillonnage ponctuel pour ces composés.

Certains composés comme la DEA et le métolachlore, détectés pourtant à la source par les échantillonneurs passifs, ne le sont plus en aval dans le Lez, au point P2, avant le point de rejet du canal BRL.

L'absence de ces composés dans les échantillonneurs passifs peut être due, d'une part, à leur présence dans l'eau à de très faibles concentration (suite à une dilution importante), et

d'autre part à une très faible circulation de l'eau (<2,5 cm/s). Néanmoins, le métolachlore et la DEA sont retrouvés dans l'eau du Rhône, et leur présence est aussi confirmée au point aval de Lavalette. Ce résultat démontre, en partie, la contribution de l'eau du Rhône à l'apport de ces polluants dans le Lez. L'apport spécifique de pesticides dans le Lez via le canal BRL concerne également la diméthénamide et l'acétochlore, qui sont aussi analysés par l'échantillonnage ponctuel au point P4.

De façon assez similaire, le propiconazole, le chlortoluron et le cyprodinyl sont apportés dans le Lez par le canal BRL à Lavalette. Par contre ces trois composés n'ont pas été quantifiés en aval par la méthode d'échantillonnage ponctuel.

Trois composés, le tébuconazole, l'azoxystrobine, le flusilazole, n'ont pas été identifiés à la source du Lez, par contre leur présence a bien été confirmée un peu plus en aval, au point amont Lavalette (P2), avant le rejet du canal BRL. Ce résultat indique donc que la présence de ces composés pourrait être liée à un apport via le Lirou, principal affluent du Lez dans le périmètre d'étude.

Le tébuconazole et l'azoxystrobine sont aussi apportés par le canal BRL dans le Lez. Seul le tébuconazole a pu être quantifié à la sortie de Lavalette (P4).

Au point « amont Lavalette », point 2, le flusilazole n'a pas été identifié par les échantillonneurs passifs, alors qu'il a été quantifié dans les échantillons d'eau. Le comportement du flusilazole face au POCIS s'apparente à celui décrit plus haut pour prochloraze (faible affinité et phase de latence importante). Ce résultat montre les limites d'applicabilité du POCIS pour l'évaluation des apports de ces deux pesticides dans les milieux aquatique.

Pour la source du Lez, on peut remarquer que l'atrazine, pourtant présente dans l'eau, n'a pas été accumulée par les échantillonneurs passifs (Tableau 48).

Grace au co-déploiement des échantillonneurs POCIS/Chemcatcher dans le Lez, les résultats du screening des pesticides a notamment permis d'établir un diagnostic concernant la présence de produits phytosanitaires au niveau du captage d'eau dans l'aquifère karstique. Les molécules principalement retrouvées sont des herbicides de la famille des triazines, ainsi que leur principaux produits de dégradations, la DIA, DEA et DET.

Les résultats ont aussi permis d'identifier un apport important de pesticides dans Lez via l'eau du Rhône.

d. Conclusion

L'applicabilité des échantillonneurs POCIS et Chemcatcher pour la surveillance des ressources en eau a été étudiée dans le bassin versant du Lez pour la période du 29 juin au 19 juillet 2012 (20 jours). Durant cette campagne, les échantillonneurs passifs ont été déployés à différents points du bassin, avec des conditions d'exposition bien spécifiques.

En termes de screening, les échantillonneurs passifs ont montré des résultats très satisfaisants comparés aux données obtenues via la méthode d'échantillonnage ponctuel. Malgré la surface d'échange plus réduite du Chemcatcher (17,5 cm²) par rapport au POCIS (41 cm²), la sélectivité du Chemcatcher sans membrane de diffusion pour certains pesticides est meilleure comparée aux POCIS, démontrant l'importance d'un co-déploiement POCIS-Chemcatcher(C18) pour diagnostiquer la présence de pesticides dans une masse d'eau. Il a aussi été constaté que la répétabilité de piégeage des pesticides par les POCIS est bien meilleure que celle des Chemcatcher, indiquant que pour une analyse quantitative, le POCIS est plus adapté pour prédire des concentrations moyennes dans l'eau, conduisant à une meilleure précision pour le calcul d'une concentration moyenne intégrée.

Les échantillonneurs passifs ont permis de montrer la présence de pesticides au niveau du captage d'eau dans l'aquifère karstique, et de mettre en évidence l'apport dans le Lez d'un nombre significatif de pesticides via l'eau du Rhône conduit par le canal BRL.

1.3 : Cas de l'Ariège

L'objectif est ici d'étudier la distribution spatiale des pesticides à partir de cinq points de mesure sélectionnés. Ceux-ci correspondent à des ouvrages piézométriques répartis sur des zones potentiellement polluées par les produits phytosanitaires.

a. Composés identifiés dans les 5 piézomètres

Les molécules quantifiées dans les cinq piézomètres sont présentées dans le Tableau 50. Comme précédemment, les résultats sont présentés de façon qualitative. Pour chaque point de mesure, le résultat obtenu grâce à l'échantillonnage passif est comparé à celui de l'échantillonnage ponctuel, afin de comparer l'efficacité des deux méthodes en termes d'identification des pesticides en eau souterraine.

Les composés identifiés correspondent essentiellement à des herbicides de la famille des triazines et à leurs produits de dégradation (atrazine, simazine, propazine, terbutylazine, terbutryne, prométryne, DIA, DEA, DET), des chloroacétanilides (alachlore, métolachlore, acétochlore, métazachlore), des phénylurées (diuron, linuron, chlortoluron) et des fongicides de la famille des triazoles (cyproconazole, époxiconazole, tébuconazole, tétraconazole, flusilazole).

Les analyses des échantillons d'eau et des POCIS indiquent la présence de 26 pesticides inégalement répartis sur l'ensemble des cinq points de mesure : le piézomètre A présente le nombre le plus élevé de pesticides quantifiés (16 composés), tandis que le piézomètre D a révélé la présence 13 molécules, suivi de près par le point B (12 composés). Un nombre plus faible de molécules, soit 6 composés, a été respectivement quantifié dans les piézomètres E et C.

Selon cette première approche, on peut noter qu'en termes de nombre de pesticides identifiés, les masses d'eau souterraine situées de la basse terrasse de l'Ariège sont les plus impactées par les substances phytosanitaires.

b. Comparaison des méthodes d'échantillonnage ponctuel et POCIS

La comparaison des résultats issus des deux méthodes d'échantillonnage montre que les POCIS permettent de quantifier un nombre plus élevé de composés, et par conséquent d'avoir une image plus représentative des pesticides réellement présents dans les masses d'eau souterraine. Ce résultat est systématique pour les cinq points de mesure.

Il est toutefois intéressant de noter que dans le piézomètre B, le linuron, l'alachlore et le flusilazole sont quantifiés dans les échantillons d'eau, alors que les quantités piégées par les POCIS sont très faibles, leur quantification via l'UPLC-MS² n'était donc pas possible.

Notons tout de même que le linuron et l'alachlore n'ont été quantifiés qu'une seule fois durant les cinq campagnes de mesure, soit une seule quantification sur les six échantillons d'eau prélevés.

Tableau 50 : Comparaison des résultats d'analyse qualitative des composés dans les échantillons d'eau et les échantillonneurs passifs (cas de l'Ariège).

Molécules quantifiées	Piézomètre A		Piézomètre B		Piézomètre D		Piézomètre E		Piézomètre C	
	POCIS	Echantillonnage classique	POCIS	Echantillonnage classique	POCIS	Echantillonnage classique	POCIS	Echantillonnage classique	POCIS	Echantillonnage classique
Atrazine	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
Simazine	+	+	+	-	+	+	+	+	+	+
DEA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
DIA	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Métolachlore	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-
Propazine	+	-	+	-	+	-	+	-	+	-
Chlortoluron	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Boscalide	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fenpropimorphe	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Isoxabène	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Métalaxyle	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Diuron	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Prometryne	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
Terbutylazine	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
DET	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Terbutryne	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-
Flusilazole	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Linuron	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Alachlore	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
Imazaméthabenz-méthyl	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Métazachlore	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-
Acétochlore	+	-	+	+	+	+	-	-	-	-
Cyproconazole	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Epoxiconazole	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Tébuconazole	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-
Tetraconazole	+	-	+	-	-	-	-	-	-	-
Composés identifiés	16	7	12	8	13	11	6	5	6	4

Le nombre très réduit de prélèvement d'eau pour chaque campagne (n=2) ne permet pas d'affirmer si les concentrations mesurées pour l'alachlore et le linuron correspondent à une pollution ponctuelle, ce qui expliquerait les résultats obtenus pour le POCIS déployé lors de cette première campagne.

Le flusilazole a, par contre, été quantifié deux fois au cours de la première campagne, aux concentrations respectives de 6 ng/L (10/05/2012) et 7 ng/L (06/06/2012). Cependant, les résultats en laboratoire ont montré que l'accumulation de ce composé dans le POCIS se caractérise par une phase de latence qui démontre la faible affinité de ce composé pour la membrane en PES qui compose l'échantillonneur. La présence de ces composés à de très faibles concentrations dans la masse d'eau, couplée probablement à une faible circulation d'eau, pourraient contribuer à retarder le piégeage de ce composé par le POCIS.

Au piézomètre D, on peut noter que le métazachlore n'a pas été identifié via le POCIS, alors qu'il a été quantifié dans les échantillons d'eau. En effet, durant les cinq campagnes, le métazachlore n'a été quantifié qu'une fois dans les 6 échantillons d'eau, à une concentration de 5 ng/L, et ceci lors du retrait des POCIS exposés durant la dernière campagne (02/10/2012). Malgré le nombre très réduit d'échantillons d'eau prélevés par campagne (n=2), il est fort probable que ce composé ne soit apparu dans l'eau que vers la fin de la campagne, car aucune trace de ce composé n'a été retrouvée dans le POCIS. Ce résultat ne remet donc pas en cause l'efficacité d'échantillonnage du POCIS pour ce composé, la preuve étant que le métazachlore est bien identifié dans les POCIS exposés au piézomètre A.

c. Distribution spatiale des pesticides

En terme de distribution spatiale, plusieurs observations peuvent être faites :

Aucune différence n'est constatée sur la répartition spatiale des herbicides métolachlore, atrazine, simazine, propazine, ainsi que des produits de dégradation DIA et DEA. En effet, ces six composés sont systématiquement retrouvés sur l'ensemble des cinq points de mesure. Certains composés ne sont retrouvés que sur un seul point de mesure. Par exemple, le métalaxyle, le diuron, la prométryne, la terbutryne, la terbutylazine et son métabolite la DET sont spécifiques au piézomètre D ; le linuron, l'alachlore, le flusilazole et l'imazaméthabenz-méthyl sont présents seulement dans le point de mesure B, tandis que le piézomètre A est le seul site où l'on peut retrouver le chlortoluron, l'isoxabène, la boscalide et la fenpropimorphe. Quatre des cinq fongicides de la famille des triazoles (cyproconazole, époxiconazole, tébuconazole, tétraconazole) sont spécifiquement retrouvés à la fois aux piézomètres A et B. La détermination des niveaux de concentrations de ces pesticides dans les différents points de mesure, ainsi que la description de leur évolution temporelle entre la période de mai à septembre 2012, seront traitées sous l'aspect d'analyse quantitative.

Conclusion

L'étude de la distribution spatiale des pesticides dans les eaux souterraines de la plaine d'Ariège a été investiguée pendant la période de mai à septembre 2012. Les POCIS ont été mis en œuvre dans cette étude afin d'évaluer leur potentiel en termes d'outil de diagnostic et de surveillance de la qualité des ressources en eau souterraines. Les POCIS déployés à l'aide de cinq piézomètres répartis sur la basse plaine (piézomètres C et E) et la basse terrasse (piézomètres A, B et D) ont permis de quantifier un nombre élevé de pesticides par rapport à la méthode d'échantillonnage ponctuel, démontrant l'efficacité des POCIS en tant qu'outils de screening. Le nombre de pesticides quantifiés dans les eaux souterraines par les POCIS au cours de ces campagnes est plus important dans les points de mesure situés dans la basse terrasse, indiquant une vulnérabilité des nappes d'eau.

II- Analyse quantitative et intérêt métrologique des échantillonneurs passifs

L'objectif de ce chapitre est de montrer, d'une part la validation quantitative des outils d'échantillonnage passif par comparaison à l'échantillonnage ponctuel et, d'autre part de montrer les apports des échantillonneurs passifs pour l'évaluation environnementale des milieux étudiés.

II.1 : Cas du Lez

Cette partie est ici plus orientée sur une approche quantitative des pesticides présents au niveau de la source du Lez (zone de captage de l'eau souterraine), à Lavalette (point aval de la source) et à la station de Pierre Blanche du canal BRL (apport de l'eau du canal à Lavalette). L'analyse qualitative présentée ci-dessus a mis en évidence la présence d'un certain nombre de pesticides pour lesquels la connaissance de leur concentration apporte plus d'informations sur la vulnérabilité de la ressource en eau.

Cette zone d'étude est, en effet, potentiellement soumise à des pressions agricoles (cf. partie matériel et méthode chapitre II.V.3).

L'objectif est d'étudier les limites d'applicabilité des POCIS et des Chemcatcher en tant qu'outils d'analyse quantitative pour la surveillance de la qualité des ressources en eau potable. La discussion portera notamment sur la pertinence des données obtenues via les échantillonneurs passifs, en comparaison aux résultats issus de la méthode d'échantillonnage ponctuel pour les différents points de mesures sélectionnés.

a. Répartition des niveaux de concentrations des pesticides

Les concentrations moyennes des pesticides prédites par les échantillonneurs passifs (C_{twa}) et calculées à partir des analyses des échantillons d'eau sont présentées pour les différents sites à la Figure 88.

Malgré l'absence des échantillonneurs passifs sur le point de mesure en aval de Lavalette, les résultats des concentrations mesurées lors des échantillonnages ponctuels sont présentés, ceux-ci permettent de visualiser les concentrations des pesticides en sortie de Lavalette, et d'évaluer l'impact de l'apport des quantités de pesticides dans le Lez.

On peut observer que pour les teneurs de pesticides mesurées à la source du Lez, quelle que soit la méthode de quantification (échantillonnage ponctuel ou passif), les niveaux de concentrations n'excèdent pas 50 ng/L. Parmi les composés dont les concentrations sont les plus importantes, figurent la terbuthylazine et son métabolite la DET.

On note dans le cas de la DIA et la DEA (deux produits de dégradation de l'atrazine : herbicide interdit d'usage depuis 2003), que ces composés sont fréquemment retrouvés dans les masses d'eau souterraine, que leur niveau de concentration n'excède pas 10 ng/L, alors que la quantification de leur molécule mère, l'atrazine, montre des teneurs de même ordre de grandeur, avec des fluctuations plus importantes.

La présence de l'atrazine à la source du Lez est une preuve de sa rémanence dans le milieu, et les variations importantes de sa concentration peuvent être liées à une mobilisation de ce composé, dû aux pompages importants de l'eau au niveau de cette station de captage. Néanmoins, les concentrations mesurées ici n'excèdent pas les valeurs seuils tolérables

pour la production d'eau potable (0,1 µg/L par pesticide individuel). Rappelons que l'eau pompée à la source du Lez est en partie conduite vers une station de production d'eau potable, tandis qu'une autre partie est restituée dans le Lez.

Au point amont Lavalette, situé un peu plus en aval du point de restitution de l'eau de la source dans le Lez, on peut voir que les concentrations de tous les composés sont très faibles (<10 ng/L). Malgré l'apport de pesticides dans le Lez via la station de captage de l'eau de la nappe, la partie aval semble moins impactée par cet apport. Ce résultat est sans doute lié à un phénomène de dilution important qui se produit dans le Lez, notamment grâce au Lirou, principal affluent du Lez dans le périmètre d'étude.

Concernant l'eau du Rhône, on peut voir que malgré l'apport dans le Lez d'un certain nombre de composés par le canal BRL, les concentrations des pesticides sont tout aussi faibles (< 20 ng/L) que les points précédents.

Malgré l'apport des pesticides dans le Lez via la restitution d'une partie du débit pompée à la source (source du Lez) et l'eau du Rhône (canal BRL : point de mesure station Pierre Blanche), les concentrations mesurées à la sortie de Lavalette restent très faibles pour la majorité des composés (<10ng/L), à l'exception du métolachlore dont les concentrations moyennes mesurées sont d'environ 30 ng/L.

Concernant la vulnérabilité des ressources en eau, et au regard de ces résultats, on peut conclure que l'impact des pesticides sur la qualité chimique des masses d'eau est relativement faible.

Suite aux fluctuations importantes des concentrations observées pour certains pesticides aux différents points de mesure, il est plus intéressant de comparer les résultats issus des analyses quantitatives des Chemcatcher et des POCIS en associant les données des C_{twa} aux données des mesures des pesticides issus des échantillonnages ponctuels réalisés aux différentes dates de la campagne. Les résultats seront présentés pour quelques molécules, afin d'illustrer les informations fournies par les deux échantillonneurs passifs, en comparaison aux profils de concentration issus des mesures ponctuelles des pesticides dans les eaux.

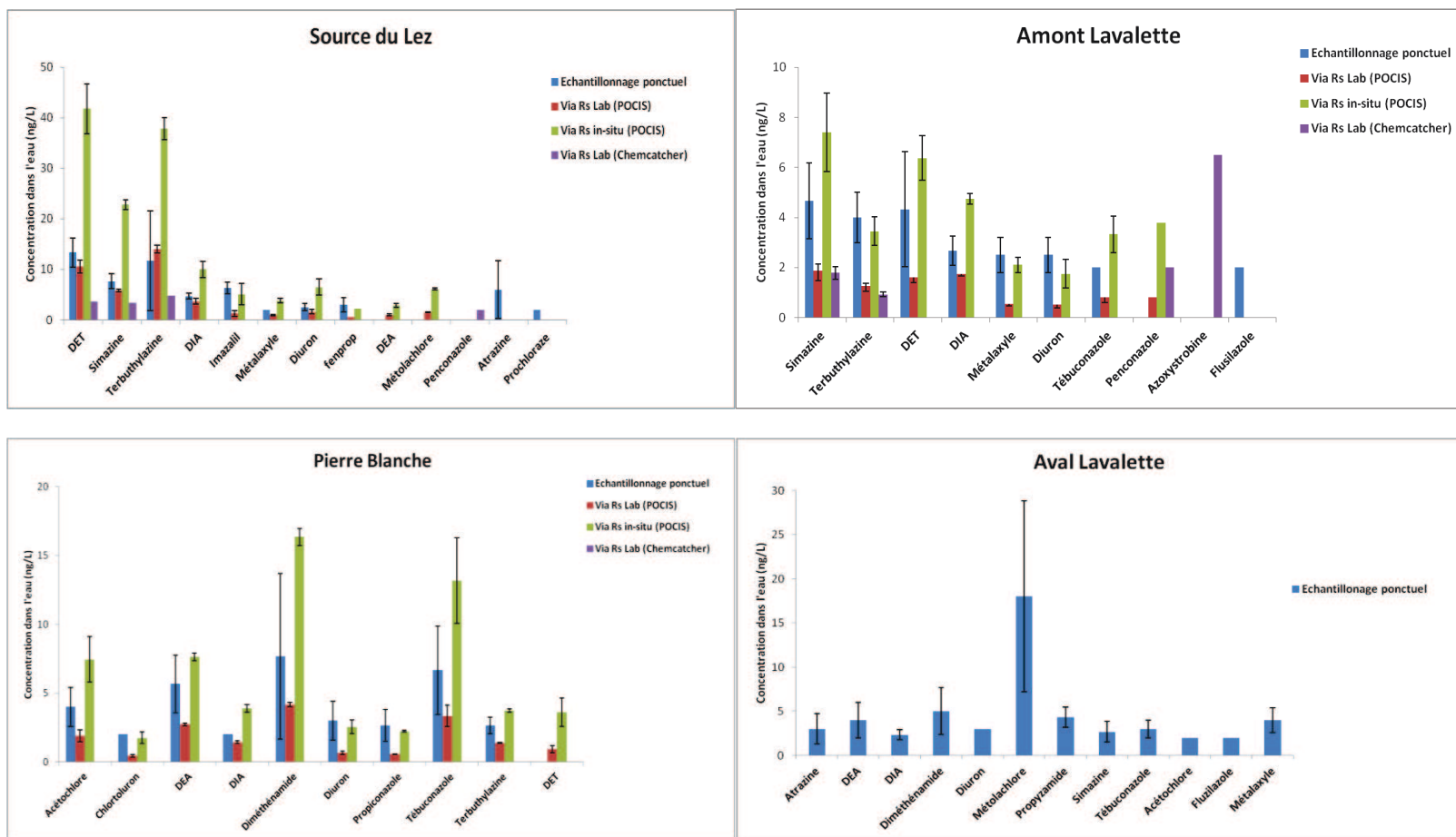


Figure 88 : Concentrations des pesticides mesurées et calculées aux 4 points de mesure (Source du Lez, amont Lavalette, Station Pierre Blanche, aval Lavalette).

b. Analyse quantitative : POCIS vs Chemcatcher

Pour les résultats présentés ci-après, les C_{twa} ont été calculées en utilisant, d'une part les taux d'échantillonnage déterminés en condition laboratoire pour les POCIS (R_s Lab POCIS) et les Chemcatcher (R_s Lab Chemcatcher), et d'autre part, en appliquant aux POCIS, les taux d'échantillonnage in-situ calculés (R_s in-situ POCIS).

Cas de la source du Lez

La Figure 89 décrit quelques exemples de profils de concentration déterminés par les POCIS et les Chemcatcher, en comparaison aux données obtenues via l'analyse des échantillons d'eau.

Quelles que soient les molécules, les concentrations prédites par les POCIS via les R_s in-situ sont largement supérieures aux valeurs mesurées dans les échantillons d'eau.

Cependant, l'utilisation des R_s Lab, permet, aussi bien pour les POCIS que pour les Chemcatcher, d'approcher de façon plus précise les concentrations mesurées dans l'eau, malgré les fluctuations observées pour certaines molécules, telle que la terbuthylazine.

La comparaison entre les concentrations prédites par les POCIS et les Chemcatcher montre que les valeurs calculées via les Chemcatcher sont nettement moins précises, et qu'en terme de représentativité, les données calculées via les R_s Lab des POCIS sont plutôt satisfaisantes pour l'ensemble de ces molécules. La surface d'échange des POCIS étant plus importante que les Chemcatcher, les concentrations cumulées par les POCIS sont plus élevées que celles des Chemcatcher.

La cohérence des résultats prédits via les R_s Lab des échantillonneurs passifs est très certainement due à une similarité entre les conditions d'exposition in-situ, où la vitesse du courant est de 18,2 cm/s, et les conditions de circulation de l'eau lors de la calibration des POCIS (11,5 cm/s) et des Chemcatcher (22 cm/s).

Points amont Lavalette et station Pierre Blanche

Les concentrations obtenues par les échantillonneurs passifs déployés sur les sites « amont Lavalette et la station Pierre Blanche » sont présentés Figure 90 et Figure 91.

On peut constater que l'utilisation des R_s Lab ne convient pour aucun des sites, et que l'on sous-estime de manière considérable les concentrations réelles mesurées.

En effet, la faible circulation de l'eau constatée pour ces deux sites peut expliquer les résultats obtenus. Rappelons que la vitesse d'écoulement est respectivement égale à 3 cm/s au point amont Lavalette, et inférieure à 2,5 cm/s à la station Pierre Blanche.

Pour les réponses obtenues via les R_s in-situ des POCIS, les concentrations prédites semblent concorder avec les mesures des pesticides obtenues via les échantillonnages ponctuels sur ces deux sites.

Cette meilleure représentativité est certainement due aux conditions similaires de turbulence observées lors de la campagne d'échantillonnage sur ces deux sites, et les conditions d'écoulement rencontrées lors de la calibration in-situ des POCIS.

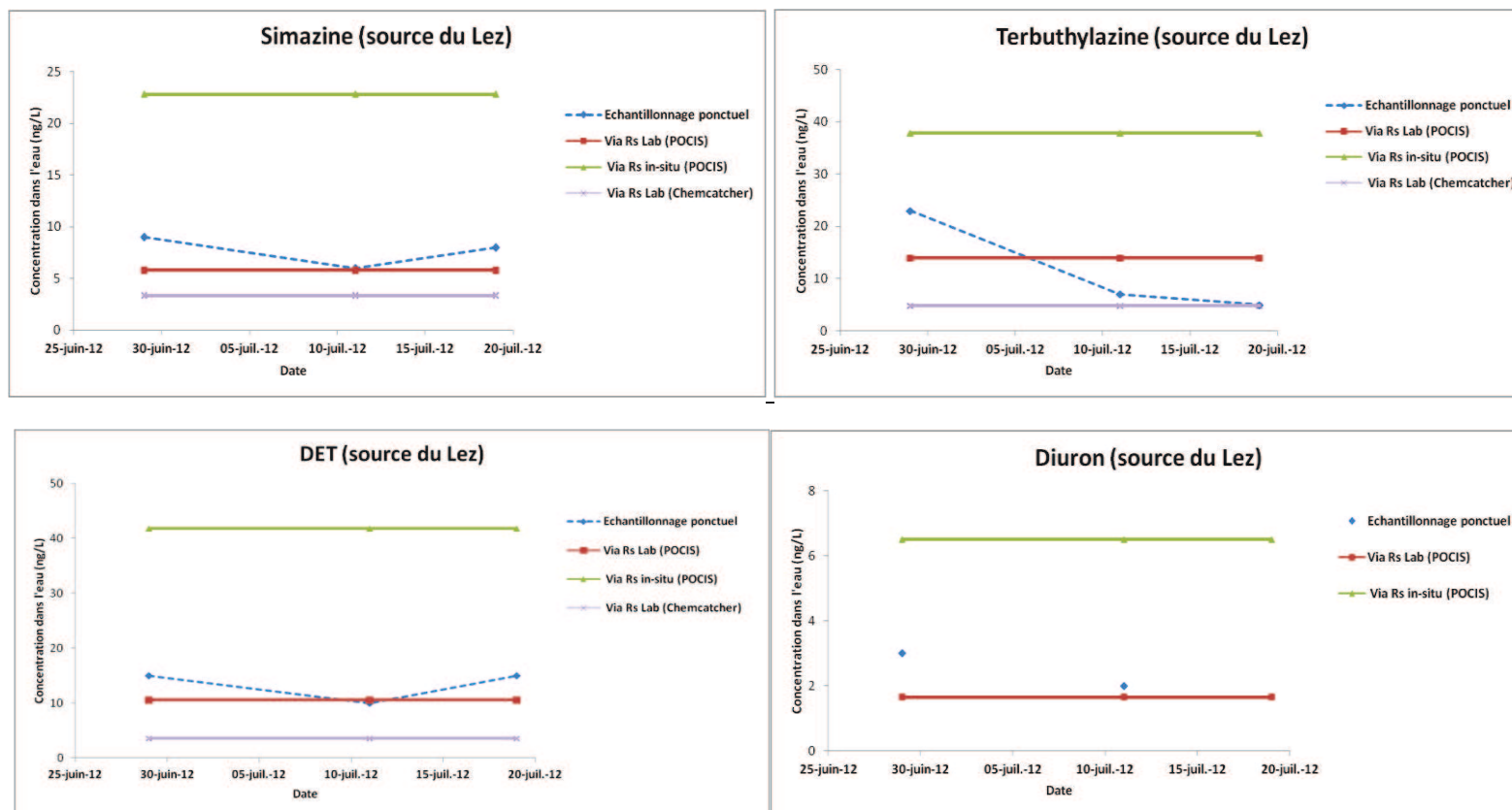


Figure 89 : Comparaisons des profils de C_{twa} (POCIS et Chemcatcher) avec les profils de concentrations issues de l'échantillonnage ponctuel à la source du Lez.

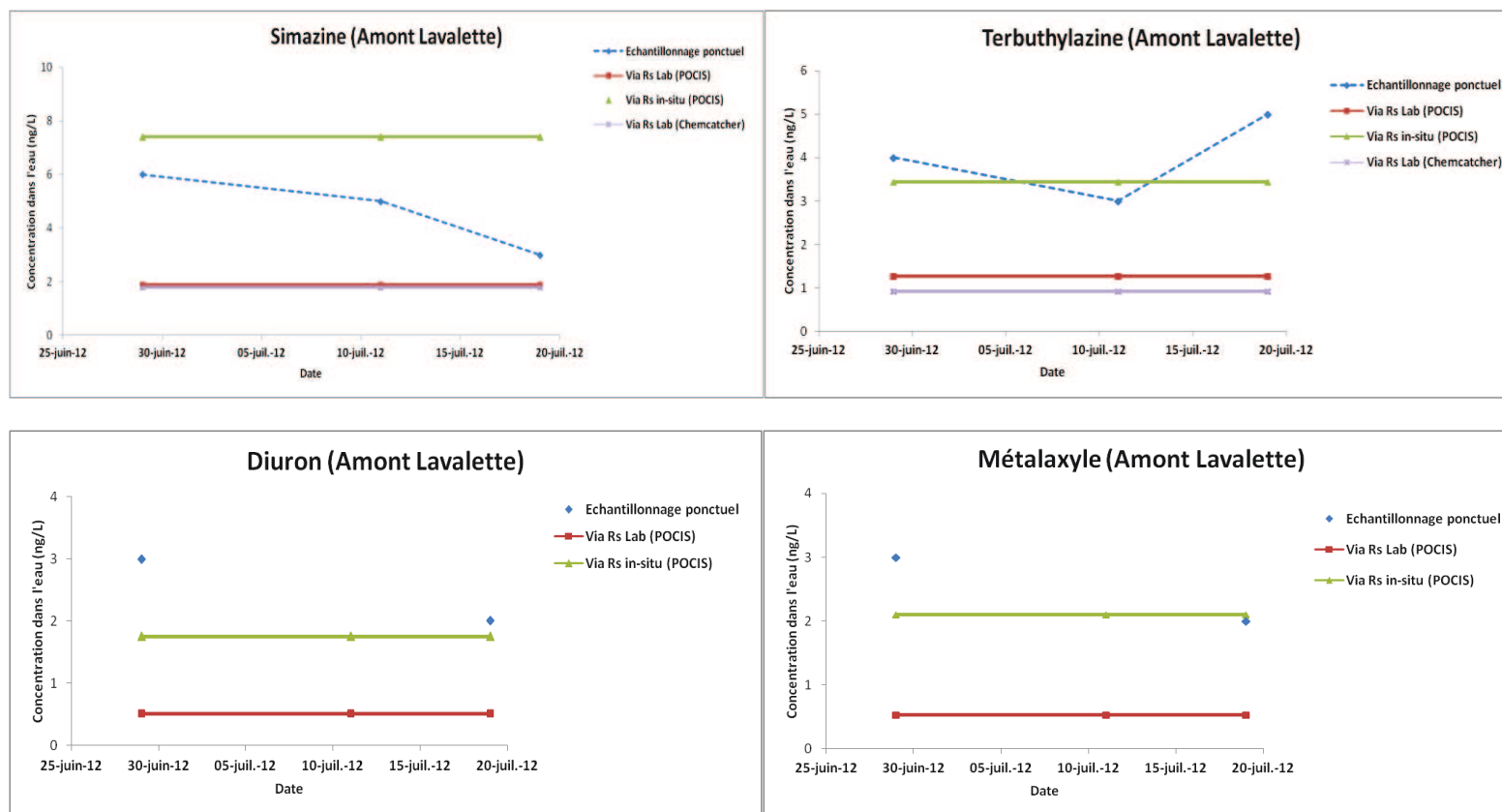


Figure 90 : Comparaisons des profils de C_{twa} (POCIS et Chemcatcher) avec les profils de concentrations issues de l'échantillonnage ponctuel (Amont Lavalette).

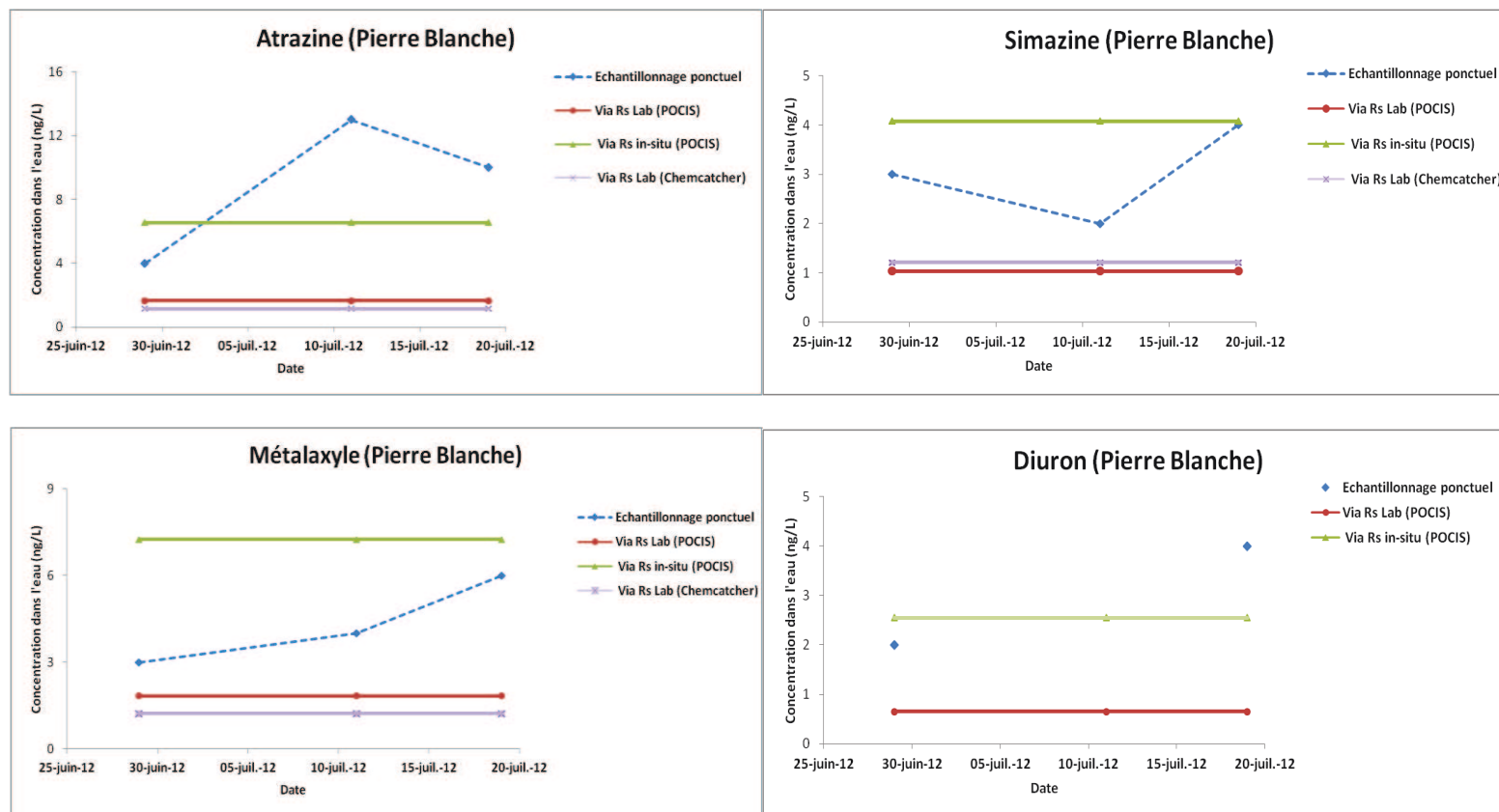


Figure 91 : Comparaisons des profils de C_{twa} (POCIS et Chemcatcher) avec les profils de concentrations issues de l'échantillonnage ponctuel (Pierre Blanche).

Il est intéressant de noter que les conditions d'exposition des POCIS à la station Pierre Blanche sont relativement proches des conditions d'exposition rencontrées lors de la calibration in-situ réalisée un peu plus en amont, à la station Aristide Dumont, à Pichegu : même type d'eau, conditions d'écoulement relativement similaires entre les deux stations, mais des températures de l'eau différentes.

En effet, la calibration in-situ a été faite en hiver, entre février et mai, et où la température moyenne de l'eau est environ de 8,2°C. Alors que la campagne dans le Lez a été réalisée entre juin et juillet, et la température moyenne de l'eau mesurée à la station Pierre Blanche était de 27,2°C. Malgré l'écart de température entre ces deux périodes, l'utilisation des R_s in-situ des POCIS conduit à une bonne représentativité de la pollution à la station Pierre Blanche en période estivale. En considérant aussi les concentrations fiables calculées à partir des R_s in-situ au point amont Lavalette, on peut conclure, à partir de ces résultats, à une bonne extrapolation « inter-saison » des taux d'échantillonnage in-situ pour un même site, et pour des conditions de circulation relativement similaires, à une bonne extrapolation « inter-site » (cas du Lez, point amont Lavalette).

c. Influence des vitesses d'écoulements sur les R_s

Afin de déterminer et de comparer l'impact de la vitesse de circulation de l'eau sur la capacité d'échantillonnage des POCIS et des Chemcatcher, un rapport de concentration est déterminé pour chaque molécule, à partir de la moyenne des concentrations mesurées durant la campagne et la valeur prédite via l'échantillonnage passif.

Pour les composés quantifiés par les Chemcatcher, le rapport correspond pour chaque molécule, au rapport entre la concentration moyenne mesurée dans l'eau et la concentration prédite (C_{twa}) via le $R_{s\text{Lab}}$ du Chemcatcher. Une valeur moyenne du rapport est ensuite déterminée pour le Chemcatcher à partir des valeurs individuelles calculées pour les différents composés identifiés.

Pour les POCIS, étant donné qu'on dispose des $R_{s\text{Lab}}$ et des R_s in-situ, le même exercice est fait pour les composés quantifiés par les POCIS, et deux ratios moyens POCIS sont déterminés pour chaque site de mesure.

L'objectif est de comparer pour chaque site, si le ratio des vitesses d'écoulement correspond aux ratios moyens déterminés. Si des valeurs similaires sont trouvées, alors ceci implique que l'extrapolation des taux d'échantillonnage d'un site à un autre peut être ajustée à l'aide d'un facteur correctif correspondant à la valeur du ratio des vitesses de courant entre les deux milieux.

Rappelons qu'à la station Pierre Blanche, la vitesse d'écoulement n'a pas été mesurée, à cause des limites de mesure du courantomètre. Par conséquent, pour ce site, la vitesse limite inférieure du courantomètre (2,5 cm/s) a été utilisée pour le calcul des rapports de vitesse d'écoulement. La comparaison des résultats obtenus via les $R_{s\text{Lab}}$ des POCIS et des Chemcatcher est présentée Tableau 51.

Tableau 51 : Comparaison des rapports de concentrations mesurées et des C_{twa} calculés via RsLab (POCIS et Chemcatcher) et les rapports des vitesses d'écoulement.

Echantillonneur	POCIS		CHEMCATCHER	
Site de mesure	$C_w(\text{Ech ponc}) / C_{twa} \text{ (via } R_s \text{ Lab)}$	Vitesse Laboratoire / Vitesse terrain	$C_w(\text{Ech ponc}) / C_{twa} (R_s \text{ Lab})$	Vitesse Lab / Vitesse terrain
Source du Lez	1,9	0,63	2,8	1,2
Amont Lavalette	3,4	3,8	3,5	6
Pierre Blanche	3	4,6	4,2	8,4

On peut voir que, pour les POCIS, les rapports de vitesse ne sont pas corrélés aux rapports moyens des concentrations. On peut noter, par exemple dans le cas du site de la source du Lez, où le rapport de vitesse d'exposition sous condition laboratoire et in-situ est le plus faible, un rapport de concentration d'ordre 2 entre les valeurs réelles mesurées et les C_{twa} . Ce résultat indique l'influence importante de l'hydrodynamique sur la capacité d'échantillonnage du POCIS.

Un résultat identique est obtenu pour le Chemcatcher, montrant qu'il n'est par conséquent par possible de corriger les R_s Lab pour une application in-situ, via une correction basée sur un simple rapport des vitesses entre les deux milieux.

En observant les rapports des concentrations déterminées avec les R_s in-situ POCIS et les valeurs mesurées (Tableau 52), on s'aperçoit que, pour la station Pierre Blanche et le point amont Lavalette, les rapports obtenus sont identiques.

Notons que les rapports de vitesse sont calculés en considérant la vitesse de circulation mesurée lors de la calibration in-situ (2,5 cm/s), et donc le rapport de vitesse calculé pour la station Pierre Blanche est égal à 1.

Pour la source du Lez, où le facteur vitesse est plus important, on note que le rapport de concentration est largement inférieur à la valeur attendue. Ceci est un exemple des limites d'extrapolation des R_s in-situ.

Tableau 52 : Comparaison des rapports de C_{twa} via R_s in-situ (POCIS) obtenus à une vitesse de 2,5 cm/s et des concentrations mesurées, et les rapports des vitesses d'écoulement.

	$C_{twa} (R_s \text{ in-situ POCIS}) / C_w(\text{Ech ponctuel})$	Vitesse terrain / Vitesse ref (2,5 cm/s)
Source du Lez	2	7,3
Pierre Blanche	1,3	1
Amont Lavalette	1,1	1,2

d. Conclusion

Les résultats issus de l'analyse quantitative indiquent que les pesticides identifiés au point de captage situé à la source du Lez, sont présents à des concentrations très faibles.

Les analyses montrent, dans l'ensemble, que malgré l'apport des pesticides dans le Lez via le pompage d'eau de la nappe karstique et l'eau du Rhône apportée par le canal BRL, les concentrations de pesticides mesurées dans le Lez restent très faibles.

Concernant l'utilisation des échantillonneurs passifs en tant qu'outils quantitatifs pour la détermination des concentrations moyennes des pesticides dans les eaux, les résultats montrent, en général, que l'applicabilité des taux d'échantillonnage déterminés en laboratoire n'est valable que pour le site de la source du Lez, où les conditions hydrodynamiques d'exposition sont relativement proches des conditions laboratoire.

En terme de précision pour le calcul de concentrations représentatives, les valeurs prédites par les POCIS via les R_s Lab sont plus fiables que les données fournies par les Chemcatcher.

Cette étude démontre que l'influence de la turbulence du milieu d'exposition (vitesse de circulation de l'eau) sur la capacité d'échantillonnage du POCIS et des Chemcatcher a un impact non négligeable, et qu'il n'est pas possible d'extrapoler avec justesse des R_s Lab en se basant uniquement sur un facteur correctif faisant intervenir des rapports de vitesse de circulation d'eau.

L'utilisation des taux d'échantillonnage in-situ des POCIS, déterminés lors de la calibration in-situ sur le canal BRL, permet d'évaluer de façon fiable le niveau des concentrations moyennes des pesticides dans le Lez et dans l'eau du canal BRL provenant du Rhône, où les conditions hydrodynamiques sont très similaires.

Les résultats ont aussi montré une bonne extrapolation des R_s in-situ déterminés en hiver, démontrant que la température a une influence négligeable sur la capacité d'échantillonnage du POCIS.

Que ce soit pour une approche screening ou une analyse quantitative, l'efficacité des POCIS et Chemcatcher est démontrée pour l'identification d'un nombre plus important de pesticides, en comparaison à la méthode classique d'échantillonnage, et ces échantillonneurs passifs conduisent, d'une manière générale, à l'obtention d'une image fidèle et représentative des niveaux de contamination des eaux par les pesticides.

II.2 : Cas de l'Ariège (eaux souterraines)

Afin d'évaluer la capacité des POCIS pour la surveillance à long terme du niveau de pesticides dans une eau souterraine, le suivi quantitatif des pesticides, réalisé à l'aide des POCIS durant cinq mois successifs (Mai à Septembre), est présenté ici afin de démontrer la faisabilité des POCIS pour étudier la variabilité temporelle des pesticides en eau souterraine. A titre de rappel, pour chaque campagne de mesure, un prélèvement d'échantillon d'eau est réalisé le jour du déploiement du POCIS sur chaque site, et un autre prélèvement d'eau est fait à la date de retrait de l'échantillonneur. Ainsi, l'évolution des concentrations moyennes mesurées par les POCIS de mai à septembre est comparée à l'évolution temporelle des concentrations mesurées via la méthode d'échantillonnage ponctuel pour la même période. Les informations fournies par les POCIS sur les pesticides, quantifiés dans les eaux souterraines au cours des campagnes, seront discutées ici afin de déterminer l'intérêt de leur utilisation.

Seuls quelques exemples sont présentés ici à titre d'illustration. L'intégralité des résultats est détaillée dans l'annexe 10.

a. Variabilité spatio-temporelle des niveaux de triazines

Alors que l'analyse qualitative a révélé la présence d'un nombre élevé de pesticides dans les eaux souterraines des basses terrasses (points de mesure : A=16 molécules ; B=13 molécules ; D=12 molécules), les teneurs en pesticide déterminées pour l'ensemble des cinq points d'eau (A, B, D, E, C) ont montré de grandes disparités.

Dans le cas des triazines identifiées aux points A, D, E, C, on peut voir que pour les molécules mères, l'atrazine (Figure 92) et la simazine (annexe 10), les concentrations mesurées sont relativement faibles ($< 0,1 \mu\text{g/L}$), et fluctuent peu avec le temps, à l'exception du point D pour lequel on note des variations plus importantes entre juin et juillet.

Rappelons que l'usage de l'atrazine a été interdit en France depuis l'année 2003, sa présence encore décelée dans les eaux souterraines est une preuve de sa rémanence, due à une dégradation lente de ce composé dans le milieu naturel. La fluctuation de l'atrazine aussi décelée par les POCIS au point D peut être due à remobilisation de ce composé stocké dans le sol, causé probablement par une modification de la circulation de l'eau à cet endroit.

On peut aussi noter que les profils des C_{twa} de l'atrazine et de la simazine déterminés par les POCIS aux différents points d'eau correspondent à ceux décrits via l'échantillonnage ponctuel, et que les résultats des C_{twa} via les R_s in-situ sont plus représentatifs que les données obtenues avec les $R_s\text{Lab}$, et ceci, quelle que soit la période d'échantillonnage. En effet, on constate que l'utilisation des $R_s\text{Lab}$ conduit à sous-estimer les concentrations réelles mesurées dans les échantillons d'eau, et ce résultat est systématique quelles que soient les molécules et les points de mesure. Etant donné les faibles circulations de l'eau généralement constatées dans les eaux souterraines (de l'ordre du mètre par jour), l'utilisation d'un $R_s\text{Lab}$ déterminé à une vitesse de courant importante ($11,5 \text{ cm/s}$) est inadaptée.

Pour les deux produits de dégradation de l'atrazine, la DEA (Figure 93) et la DIA (annexe 10), la répartition des niveaux de pollution et leurs profils de concentration mesurées dans les différents piézomètres sont identiques à ceux des molécules mères.

On peut aussi noter que les concentrations des produits de dégradation sont en général plus élevées que celles des molécules mères, les concentrations en DEA étant systématiquement plus importantes que la DIA. Etant donné que les processus de dégradation de l'atrazine dans le milieu naturel conduisent de façon prépondérante à la formation de la DEA, une teneur plus importante de cette molécule est justifiée. Tout comme l'atrazine, la concentration la plus élevée pour la DEA a été mesurée au point D.

En ce qui concerne la représentativité des données fournies par les POCIS pour ces molécules, on peut constater d'une manière générale que d'un site à un autre, les résultats obtenus via les R_s in-situ sont cohérents et comparables aux concentrations issues de l'échantillonnage ponctuel.

On peut voir qu'au point E, l'utilisation des R_s in-situ permet d'obtenir des résultats fiables pour les campagnes de mai et juin, période durant laquelle les concentrations des principaux pesticides sont relativement constantes. Cependant, on constate pour le mois de juillet, un écart plus important entre les C_{twa} prédites via R_s in-situ et les concentrations mesurées dans l'eau. Ce qui semblerait montrer une meilleure fiabilité des $R_s\text{Lab}$ par rapport aux R_s in-situ, ce qui est inconcevable dans ce contexte hydrogéologique.

Au cours de cette troisième campagne, on a constaté une variation d'environ 50% de la concentration mesurée dans l'eau, démontrant une décroissance assez importante. Il est, cependant, fort probable qu'entre le début et la fin de la campagne, il y ait eu un pic de pollution relativement important qui est passé inaperçu étant donné la faible fréquence d'échantillonnage. Par conséquent, le profil de concentration mesurée est incomplet, ce qui rend difficile la comparaison des données obtenus via les deux méthodes d'échantillonnage. Pour le métolachlore dont les concentrations fluctuent beaucoup dans l'eau, l'exercice de comparaison devient délicat surtout si l'on travaille à une faible fréquence d'échantillonnage ponctuel. .

Les concentrations mesurées pour le métolachlore (Figure 94) sont extrêmement élevées par rapport aux autres molécules, notamment au point A, où un pic de pollution est détecté début juin, avec une valeur maximale d'environ 1,1 µg/L. Pour le point B les concentrations sont comprises entre 0,7 et 21 µg/L, un pic de 21 µg/L est détecté toujours au mois de juin, tout comme le point D, mais à des concentrations plus faibles (environ 100 ng/L).

Les teneurs élevées en métolachlore sont dues à son usage spécifique dans les cultures du maïs, avec une période d'application comprise généralement entre les mois de mars et avril. Les quantités de métolachlore répandues sur les cultures étant variables, on peut s'attendre à obtenir des fluctuations importantes pour ce composé dans les eaux.

Au point A, par exemple, étant donné les fluctuations importantes du métolachlore, il est probable qu'à cause d'un faible nombre de prélèvement d'eau, le vrai pic de pollution soit passé inaperçu, et que ce pic soit largement supérieur à 1,1 µg/L. Dans ce cas, la concentration du métolachlore mesurée vers la fin de la première campagne (1,1 µg/L le 6 juin) ne représente qu'un signal de fin de pic de pollution. Par conséquent, la réponse du POCIS via le R_s in-situ du métolachlore serait plus cohérente et justifiée.

La valeur C_{twa} apportée par le POCIS, intégrant le pic de pollution, est donc plus pertinente que la moyenne des mesures ponctuelles, le prélèvement ponctuel du mois de mai ayant eu lieu avant le pic de pollution.

Les POCIS permettrait, par conséquent, d'avoir une image beaucoup plus précise de l'évolution de la dynamique des pesticides dans les eaux souterraines.

Les C_{twa} calculées avec les R_s in-situ sont plus fiables quel que soit le site, démontrant une bonne extrapolation des R_s in-situ déterminés dans une eau de surface à des eaux souterraine. Pour différents piézomètres, ces R_s in-situ permettent toujours d'avoir une image fidèle et représentative des réels niveaux de concentration dans le milieu concerné.

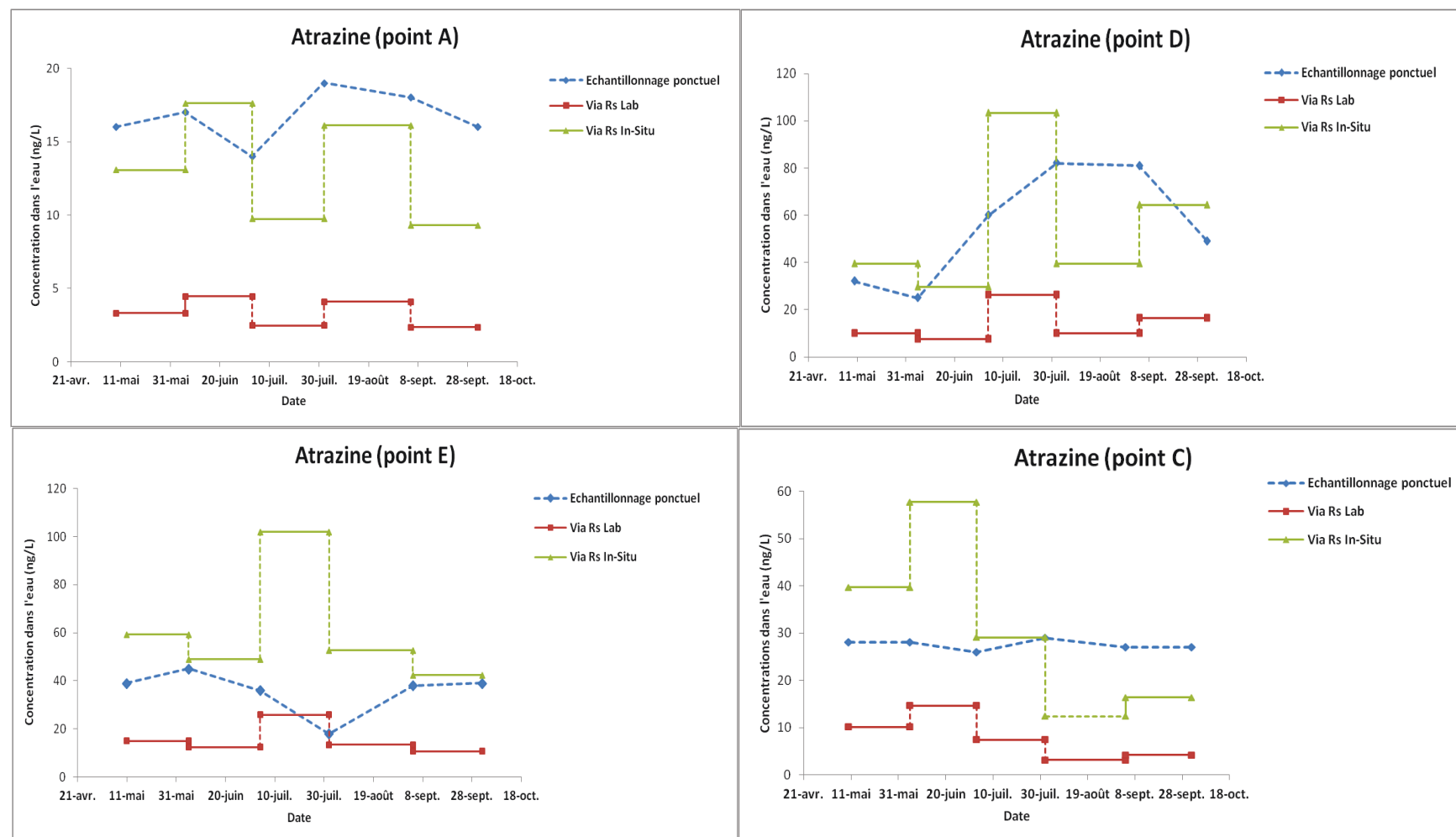


Figure 92 : Comparaison des profils de concentrations mesurées et des C_{twa} pour l'atrazine aux points A, D, E et C pour la période de mai à septembre.

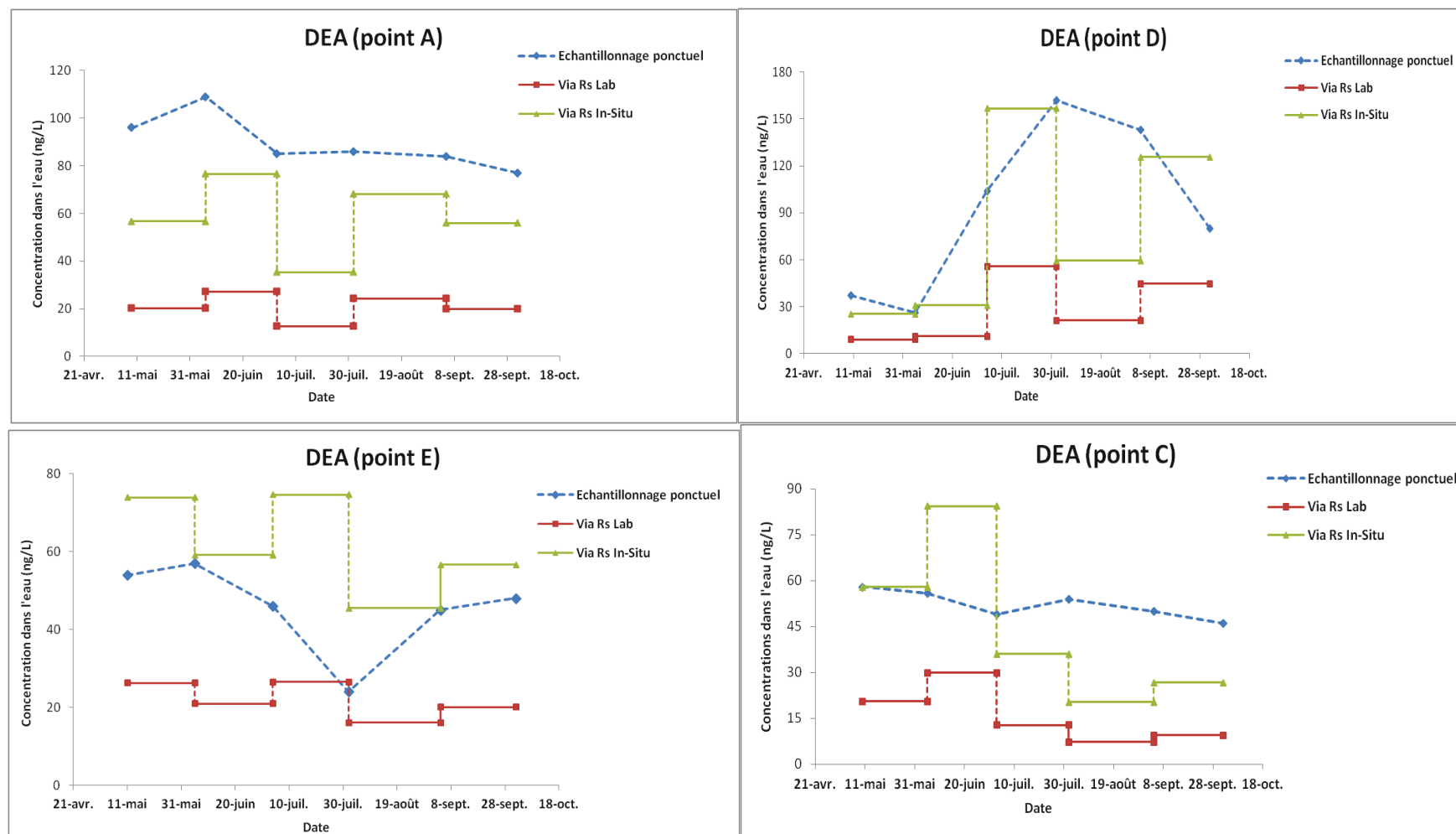


Figure 93 : Comparaison des profils de concentrations mesurées et des C_{twa} pour la DEA aux points A, D, E et C pour la période de mai à septembre.

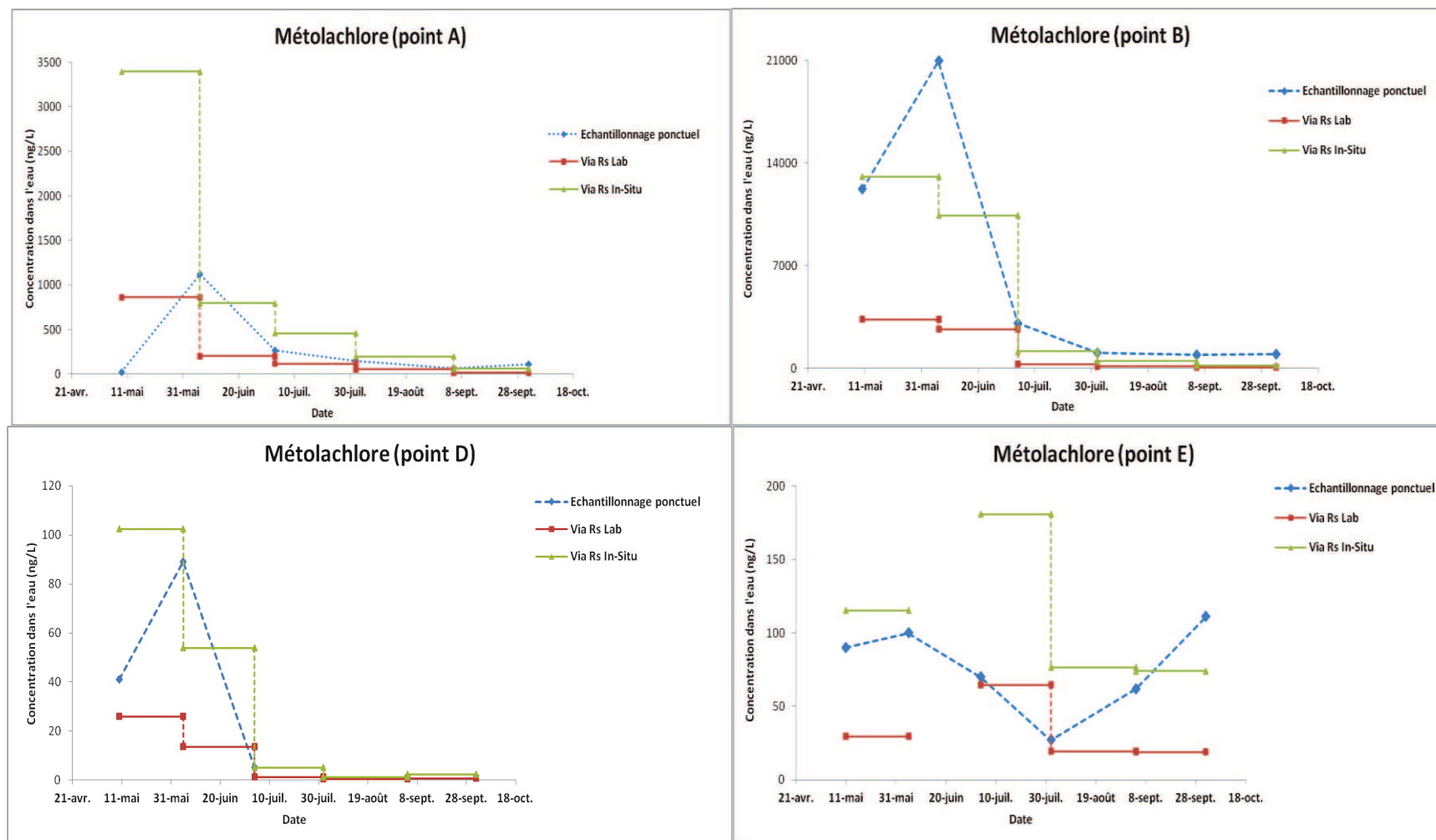


Figure 94 : Comparaison des profils de concentrations mesurées et des C_{twa} pour le métolachlore aux points A, B, D et E pour la période de mai à septembre.

b. Impact de la circulation d'eau

Une modification de la circulation de l'eau en milieu souterrain peut avoir une influence sur la capacité d'échantillonnage passif. Ce point est toujours difficile à prendre en considération, étant donné le faible nombre de données sur ces outils dans ces milieux complexes et la difficulté de réaliser des expérimentations dans ces conditions de très faibles vitesses de circulation. Dans le cas de la DEA au point B (Figure 95), du mois de juillet à début octobre, la concentration mesurée via l'échantillonnage ponctuel varie très peu dans le milieu ($C = 50$ ng/L ; $CV\% = 5$). Cependant, la réponse obtenue via le POCIS, indique une décroissance de la concentration moyenne en fonction du temps. Les écarts des concentrations prédites (via R_s in-situ et R_s Lab) augmentent en fonction du temps (Tableau 53). Ce résultat est un exemple typique de l'impact des conditions hydrodynamiques sur l'échantillonnage passif. Selon ce résultat, il semblerait que la vitesse de circulation au point B décroît de façon continue de juillet à septembre, diminuant ainsi la diffusion de cette molécule dans le POCIS. La comparaison de ces résultats semble indiquer qu'une variation de la circulation de l'eau observée dans une eau souterraine, peut avoir une influence non-négligeable sur la représentativité des concentrations prédites via le POCIS.

Il serait aussi intéressant d'évaluer l'influence de la circulation de l'eau (sens et vitesse) sur la capacité d'échantillonnage du POCIS, sous des conditions simulant l'exposition en eau souterraine, afin de comparer l'impact de la modification de la vitesse de l'eau sur l'échantillonnage passif.

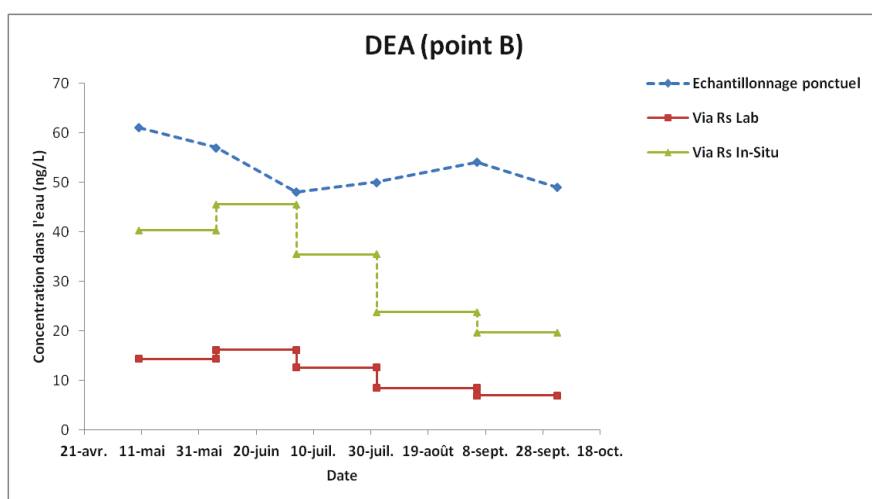


Figure 95 : Influence de la circulation de l'eau sur la représentativité des C_{twa} via POCIS pour la DEA au point de mesure B.

Tableau 53 : Comparaison des variations des écarts entre les C_{twa} et calculées à partir des valeurs mesurées via l'échantillonnage ponctuel au point B.

	C_{twa} via R_s in-situ/Ech ponctuel	C_{twa} via R_s Lab/Ech ponctuel
Campagne	DEA (point B)	
MAI	-32%	-76%
JUIN	-13%	-69%
JUILLET	-28%	-74%
AOÛT	-54%	-84%
SEPTEMBRE	-62%	-86%

c. Répartition des pesticides dans la colonne d'eau au point C

Une étude de la variabilité sur la colonne d'eau a été tentée sur ce piézomètre.

Six composés ont été quantifiés aux points C, l'atrazine, la simazine, la DEA, la DIA, la propazine et le métolachlore.

La distribution des pesticides dans la colonne d'eau et leur évolution en fonction du temps sont présentées Figure 96 et Figure 97.

Les résultats obtenus ont montré la présence du métolachlore uniquement à 16 m de profondeur et seulement au mois de juin. Sa valeur de C_{twa} à cette période est égale à 124 ng/L. Sa présence spécifique et très ponctuelle à 16 m de profondeur peut indiquer que la contamination de l'aquifère est plus importante en profondeur, donc plus soumise aux apports d'eau « récente » c'est-à-dire impactée par les activités agricoles actuelles.

Pour les triazines, les variations de concentration restent très faibles et difficilement interprétables. En effet les vitesses de circulation peuvent être différentes entre les différents niveaux de l'aquifère.

De plus, les arrivées d'eau « récente » mises en évidence par le pic de métolachlore peuvent entraîner une diminution, par dilution, pour ces triazines, pour lesquelles il n'existe plus de source directe (mais uniquement de la remobilisation des stocks).

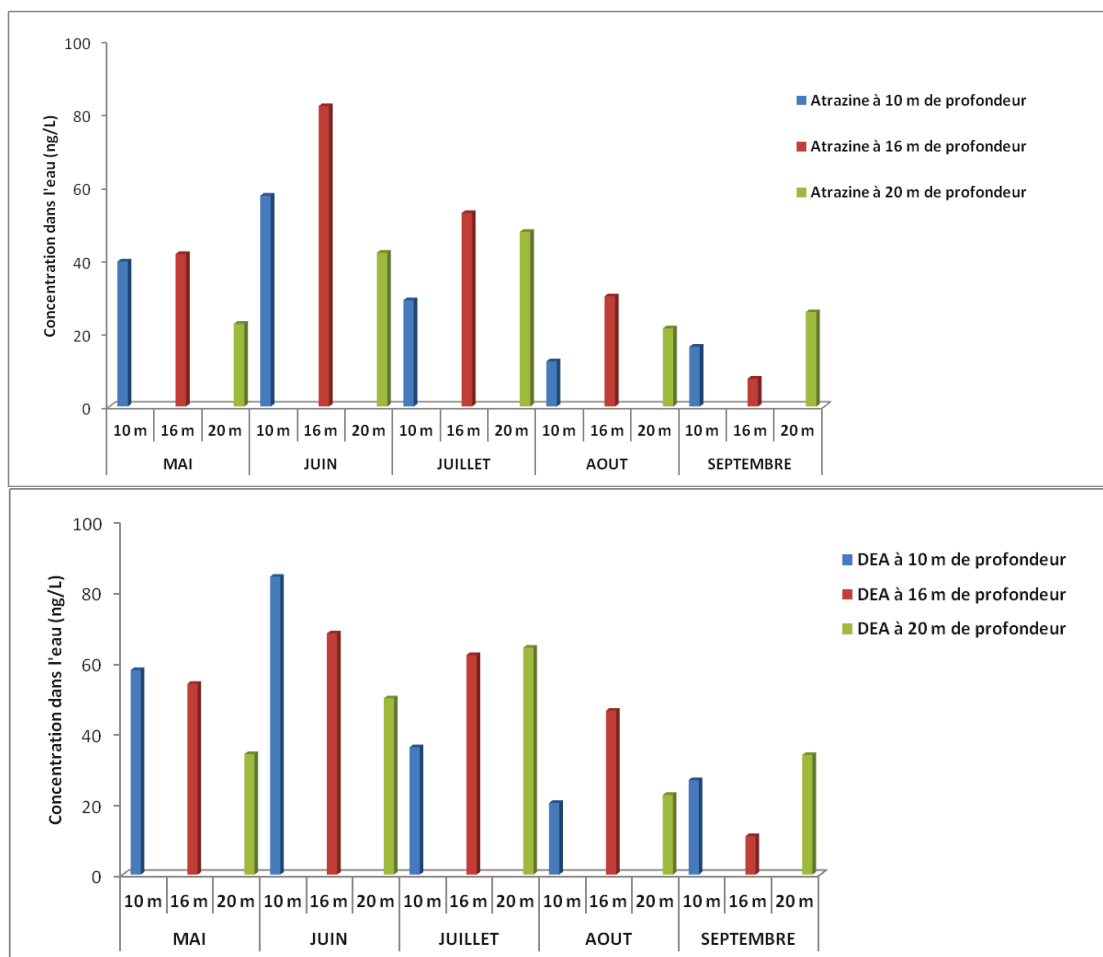


Figure 96 : Evolution spatio-temporelle des C_{twa} de l'atrazine et la DEA, mesurées via le POCIS dans la colonne d'eau au point C.

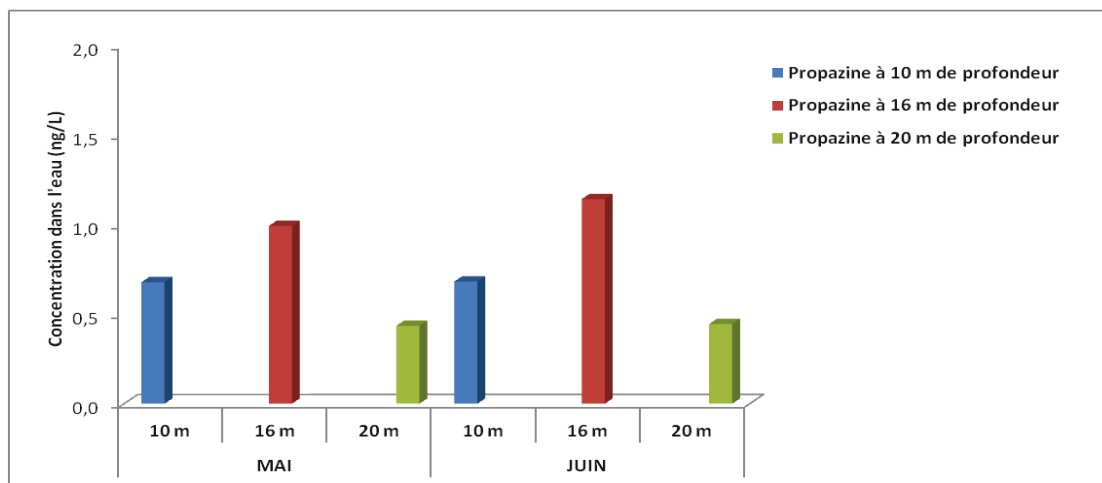


Figure 97 : Evolution spatio-temporelle des C_{twa} de la propazine, mesurées via le POCIS dans la colonne d'eau au point C.

d. Conclusion

Le suivi quantitatif des pesticides réalisé à l'aide du POCIS dans les eaux souterraines des basses plaines et basses terrasses de l'Ariège a montré la présence de certains pesticides, à des niveaux très élevés, par exemple, le métolachlore quantifié à des concentrations supérieures à 1 µg/L dans deux eaux souterraines des basses terrasses.

La contamination par la DEA est plus importante comparée aux autres triazines, les points de mesures A et D situés dans les basses terrasses étant les plus concernés avec des concentrations supérieures à 0,1 µg/L.

Malgré le manque d'information sur les conditions hydrogéologiques des milieux d'exposition, les POCIS ont démontré leur efficacité pour estimer les niveaux de pesticides sur différents points d'eau.

L'applicabilité des R_s in-situ pour le suivi temporel de la contamination a présenté, en général, des résultats plutôt satisfaisants en terme de représentativité des C_{twa} .

L'extrapolation des R_s in-situ déterminés dans l'eau de surface reste applicable aux eaux souterraines. Les POCIS ont permis de suivre de façon efficace la dynamique temporelle des pesticides dans une colonne d'eau souterraine, et d'effectuer un premier diagnostic de la distribution des pesticides en fonction de la profondeur.

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette thèse a abordé différents aspects liés à la calibration des échantillonneurs passifs (POCIS et Chemcatcher) non seulement en laboratoire sous conditions contrôlées mais également en condition réelles. La validation en laboratoire a été conduite sur un pilote fonctionnant en flux continu et également en conditions non renouvelées. Ces résultats permettent d'aborder les performances de ces échantillonneurs en prenant en compte différents facteurs influençant leur capacité d'échantillonnage (turbulence, matrice aqueuse, température,...). Cette approche intégrant les conditions d'exposition pour la détermination des taux d'échantillonnage est tout à fait intéressante et apporte à la communauté scientifique travaillant sur ces outils de nouvelles connaissances et données exploitables dans de futures applications environnementales, notamment dans le cadre de la surveillance des masses d'eau (eaux de surface, eaux souterraines) potentiellement impactées par la présence de pesticides polaires toujours plus nombreux. Il faut noter que la calibration en laboratoire a porté sur 21 composés pour les Chemcatcher et sur 60 composés pour les POCIS.

Les travaux réalisés en laboratoire pour valider les Chemcatcher polaires et les POCIS en tant qu'outils d'analyse quantitative pour l'évaluation dans les milieux aquatiques des C_{twa} de pesticides polaires, ont montré plusieurs aspects intéressants.

Pour les Chemcatcher, l'étude visant à déterminer la phase réceptrice la mieux adaptée aux Chemcatcher pour piéger les molécules cibles, a montré que parmi les trois phases SPE étudiées (disques C18, SDB-XC et SDB-RPS), la phase polymère SDB-RPS et la phase C18 présentent, de façon générale, de meilleures capacités d'accumulation. Cependant, vis-à-vis de la large gamme de polarité des molécules étudiées ($-0,06 < \text{LogK}_{\text{ow}} < 3,72$), il a été montré que pour des molécules très hydrophiles, dont le LogK_{ow} est compris entre $(-0,06 \text{ et } 1,5)$, l'adsorbant SDB-RPS présente une meilleure affinité par rapport à la phase C18, étant donné que sa structure polymérique comprend des sites favorisant des interactions de type hydrophiles pour cette classe de molécules.

Parmi les phases SPE les plus utilisées pour les Chemcatcher figure au premier plan, la phase SDB-RPS (Vermeirssen et al, 2012 ; O'Brien et al, 2011 ; Page et al, 2010 ; Stephens et al, 2009 ; Shaw et al, 2009).

Les résultats obtenus montrent l'éventail de possibilités pour la sélection d'une phase SPE selon le caractère hydrophile de la molécule cible à échantillonner, et ainsi permet d'améliorer la sensibilité de la méthode analytique.

Les essais de calibration en laboratoire ont porté sur les Chemcatcher « première génération », équipés de la phase C18 et d'une membrane de diffusion en PES ($0,45 \mu\text{m}$). La sélection de cette phase comme phase réceptrice est justifiée par la nécessité de comparer deux méthodes de calibration, l'une portant sur un système ouvert avec renouvellement de l'eau (exposition à échelle pilote et fonctionnement en flux continu), et la deuxième méthode basée sur une exposition sans renouvellement d'eau. Pour cette dernière, le mode de calcul du taux d'échantillonnage est fondé sur une hypothèse de calcul et une approche théorique, qui n'est applicable qu'à la phase C18.

L'étude des cinétiques d'accumulation de 21 pesticides dans les Chemcatcher réalisée sur un pilote avec renouvellement continu de l'eau, a montré une accumulation linéaire pendant au moins 15 jours d'exposition pour une majorité de composés, à l'exception de la DIA dont la zone linéaire est limitée à 5 jours. L'expérience a permis de mettre en évidence l'existence d'une phase de latence caractérisant un temps de retard pour l'établissement des conditions linéaires d'accumulation par la phase réceptrice du Chemcatcher. Ce phénomène a été observé pour les molécules les moins hydrophiles, dont le LogK_{ow} est supérieur à 3,1, avec

une phase de latence de l'ordre de 3 jours. Il est indiqué dans la littérature que ce phénomène est dû à une forte rétention de ces composés par la membrane PES (Vermeirssen et al, 2012 ; Harman et al, 2008). Ce résultat indique que les Chemcatcher équipés d'une membrane de diffusion ne sont pas adaptés pour la détection rapide d'une pollution. Par ailleurs, ce retard peut être accentué selon les conditions d'exposition in-situ du Chemcatcher, et ceci doit être pris en compte lors de leur utilisation pour des analyses qualitatives et quantitatives.

Le montage utilisé pour la calibration a permis de contrôler tous les paramètres influençant l'évaluation des taux d'échantillonnage (R_s), et cette expérience conduit à déterminer les R_s pour 20 molécules. Les valeurs obtenues sont supérieures à 50 mL/j, à l'exception de certaines molécules très hydrophiles telles que la DEA ($\text{Log } K_{ow}=1,5$) et le flazasulfuron ($\text{Log } K_{ow}= -0,06$) qui présente un R_s de 36 mL/j.

Les données obtenues sont difficilement comparables aux valeurs trouvées dans la littérature, compte de tenu de la grande hétérogénéité des conditions expérimentales lors de la calibration. Cependant, les R_s déterminés dans cette étude sont de même ordre de grandeur que ceux présentés dans la littérature. Par ailleurs, notre étude apporte des données supplémentaires de R_s jusque-là inexistantes, permettant d'élargir l'application des Chemcatcher (C18/PES), pour une approche quantitative.

Afin de déterminer les capacités d'échantillonnage du Chemcatcher en fonction des propriétés chimiques des pesticides étudiés, nous avons essayé d'établir une relation entre les taux d'échantillonnage et l'hydrophobicité des molécules en termes de $\text{Log } K_{ow}$. Cependant, pour l'ensemble des molécules, une très faible corrélation a été observée. Néanmoins, il est plus judicieux d'établir cette relation pour des molécules appartenant à une même classe chimique. Si une bonne corrélation est possible via cette méthode, il serait alors possible de définir le taux d'échantillonnage d'une molécule sans mettre en place de nouvelles expériences de calibration. Etant donné le faible nombre de molécules par famille chimique, cet exercice n'est pas réalisable. Il serait intéressant d'étudier la capacité d'échantillonnage du Chemcatcher pour un nombre plus important de molécules appartenant à une même famille chimique, et d'évaluer à nouveau la corrélation entre le R_s et l'hydrophobicité des molécules, afin d'établir un modèle de prédiction du taux d'échantillonnage d'un pesticide appartenant à une famille chimique spécifique.

La calibration des Chemcatcher (C18/PES) dans un milieu fermé non-renouvelé a pour but principal de déterminer des R_s de façon fiable, tout en simplifiant la procédure expérimentale et analytique comparativement à la méthode de calibration en milieu ouvert ou fermé (avec renouvellement du milieu d'exposition).

Les résultats obtenus ont permis de mettre évidence que les taux d'échantillonnage évalués pour 12 pesticides, via la méthode de calcul basée sur une approche théorique du volume de la phase réceptrice (Empore disque C18) et sur l'hypothèse d'existence de conditions d'échange isotropique au sein de l'échantillonneur, sont relativement similaires aux valeurs déterminées via la calibration en milieu renouvelé. Bien que la méthode utilisée repose sur des hypothèses théoriques, ce premier essai apporte des résultats satisfaisants, qui mériteraient d'être confortés par des expériences supplémentaires en considérant plus de molécules. Le caractère de plus en plus polaire des pesticides mis sur le marché nécessite l'utilisation de phases SPE polymériques privilégiant une meilleure interaction polaire avec ces nouvelles molécules, il serait intéressant d'étudier, dans une perspective de recherche, les possibilités de calculer les volumes de ces phases pièges, et par la suite d'évaluer l'applicabilité de cette méthode de calibration pour ces nouvelles phases réceptrices.

L'expérience de la calibration des POCIS pour l'échantillonnage de 60 pesticides, réalisée pendant 21 jours dans un système d'exposition relativement identique à celui utilisé pour les Chemcatcher, a permis de déterminer des R_s pour 52 molécules, compris entre 68 et 317 mL/j. Le comportement des pesticides vis-à-vis du POCIS est toutefois différent, avec notamment une zone d'accumulation linéaire de 21 jours observée pour 16 molécules, tandis que pour 36 autres pesticides, cette zone est réduite à 15 jours. Parmi les autres composés, l'accumulation de 6 pesticides, dont le LogK_{ow} est compris entre 3,7 et 4,5, a montré une importante phase de latence, et leur diffusion dans l'échantillonneur n'a pas suivi un modèle linéaire. Cependant, l'analyse de ces composés par les POCIS est possible pour une approche qualitative. Les R_s calculés pour la majorité des composés sont supérieurs à 100 mL/jour. Pour ces composés, la gamme de LogK_{ow} est comprise entre 0,83 et 4,93, ce qui démontre leur efficacité à échantillonner une large gamme de composés aux polarités extrêmement variées.

Afin de déterminer la gamme de polarité des pesticides pour lesquels le POCIS présente une meilleure affinité, une relation entre le R_s et le LogK_{ow} a été établie, démontrant une capacité maximale d'échantillonnage pour les pesticides dont le LogK_{ow} est compris entre 2 et 4. Quelques exceptions existent toutefois, notamment dans le cas du fenpropimorphe, dont le LogK_{ow} est de 4,93, et pour lequel le R_s est de 249 mL/j. Ce résultat montre que pour un aspect quantitatif, le POCIS permet aussi d'échantillonner des composés très faiblement hydrophiles. La capacité d'échantillonnage du POCIS croît en fonction du LogK_{ow} des différents familles chimiques, jusqu'à l'obtention d'un plateau où le R_s est relativement constant quelle que soit la valeur du LogK_{ow} . Ce plateau est par contre variable selon les classes chimiques des molécules, et correspond, pour la classe des triazines, à l'intervalle de 2,2 à 3,7. Pour les azoles, il est compris entre 2,3 et 3,9, tandis que pour les phénylurées, l'intervalle est plus réduit (2,3- 2,9), alors que la capacité d'échantillonnage du POCIS est plus faible pour les phénylurées dont le LogK_{ow} est supérieur à 2,9. Le R_s du POCIS est variable selon les familles chimiques des composés, démontrant que le R_s moyen par famille chimique est nettement plus faible pour les phénylurées (195 mL/j) en comparaison aux triazines (231 mL/j), des azoles (235 mL/j) et des amides (229 mL/j), bien que ses valeurs démontrent, de façon générale, une bonne capacité d'échantillonnage.

Une comparaison des R_s des pesticides déterminés en laboratoire, pour les POCIS et pour les Chemcatcher polaires (C18/PES), a montré des capacités d'échantillonnage supérieures pour les POCIS, avec un facteur $R_{s\text{POCIS}}/R_{s\text{Chemcatcher}}$ compris entre 1,5 et 3,5. Le POCIS est évidemment plus performant étant donné que sa surface d'échange (41 cm^2) est plus importante que celle du Chemcatcher ($17,5 \text{ cm}^2$). La comparaison en terme d'affinité des pesticides pour ces deux outils a été faite sur la base de leur capacité d'échantillonnage rapportée à l'unité de surface d'échange, démontrant une affinité similaire pour un certain nombre de pesticides. Pour des herbicides comme le diuron et l'alachlore, le Chemcatcher (C18/PES) est plus efficace. Ce résultat indique qu'il existe des molécules présentant de meilleures affinités pour la phase C18 du Chemcatcher comparée à la phase HLB du POCIS, et que leur co-déploiement dans les milieux aquatiques permet d'identifier une gamme de pesticides plus variée.

Bien que les capacités d'échantillonnage des POCIS soient supérieures à celles des Chemcatcher pour l'ensemble des pesticides, il faut rappeler que lors de la calibration des POCIS, la zone intégrative d'échantillonnage, pour des molécules telles que la DET et le penconazole, est limitée à 15 jours. Par contre, pour les Chemcatcher, leur échantillonnage est resté intégratif jusqu'à 21 jours, et ceci pour une condition de turbulence de l'eau plus importante (22 cm/s) que celles appliquées lors de la calibration des POCIS ($11,5 \text{ cm/s}$). Concernant la durée d'exposition pour un échantillonnage intégratif plus long dans le temps, ces résultats indiquent l'avantage que présente l'utilisation des Chemcatcher.

Durant l'essai de calibration in-situ des Chemcatcher et des POCIS réalisé dans le canal BRL à la station Aristide Dumont (20 février-12 mars 2012), le suivi, réalisé sur une période de 21 jours d'exposition, a permis selon les molécules identifiées, de démontrer le fonctionnement intégratif in-situ de ces outils. Les résultats ont été plus concluants pour les POCIS, pour lesquels l'accumulation linéaire s'étend, pour 10 molécules, sur 21 jours. Tandis que pour les Chemcatcher, les données obtenues sont inexploitable compte tenu d'une mauvaise répétabilité d'accumulation entre les réplicats. Les taux d'échantillonnage in-situ pour les POCIS ont été déterminés pour 10 pesticides, et les valeurs obtenues varient entre 36 et 96 mL/j. Le rapport entre le taux d'échantillonnage laboratoire et in-situ ($R_{s\text{lab}}/R_{s\text{in situ}}$) pour les molécules identifiées varie entre 2,6 à 5,2.

Ces résultats montrent l'influence des conditions d'exposition sur la capacité d'accumulation des échantillonneurs passifs, impactée surtout par les conditions hydrodynamiques (vitesse du courant in-situ : 2,5 cm/s ; vitesse Laboratoire : 11,5 cm/s) et la température (in-situ : 8,2°C ; Laboratoire : 21°C). Les taux d'échantillonnage in-situ déterminés lors de ces travaux sont des données qui doivent être utilisées sur différents sites afin de déterminer leur fiabilité et d'évaluer les limites de leur applicabilité.

Lors de l'exercice d'intercomparaison dans la Charente (Beillant) et sur l'étang de Thau (Sète), les résultats montrent l'efficacité des Chemcatcher en tant qu'outil de screening pour l'identification d'un nombre plus important de pesticides en comparaison avec la méthode d'échantillonnage ponctuel. Cependant, pour l'évaluation des C_{twa} , il a été montré que l'utilisation des $R_{s\text{Lab}}$ ne permet pas d'obtenir des valeurs fiables, à cause de R_s non adapté aux conditions d'échantillonnage du milieu. Ces résultats encouragent de nouveaux essais de calibration sous conditions réelles, afin d'obtenir des taux d'échantillonnage qui soient plus représentatifs des conditions in-situ.

Dans le cadre de cette thèse, l'objectif était de démontrer le potentiel de ces échantillonneurs passifs pour l'étude environnementale de quelques cas d'étude représentatifs de situations rencontrées lors de la surveillance des masses d'eau au sens de la Directive Cadre.

Ainsi, nous avons montré au cours de ces travaux, que l'utilisation des échantillonneurs passifs présentait de nombreux avantages pour un diagnostic de pollution liée aux pesticides, pour l'étude de leur distribution spatiale sur des sites très différents (Guyane, Ariège, bassin versant du Lez) et pour l'évaluation du niveau de contamination des masses d'eau (analyse quantitative).

Pour la Guyane, où la complexité du réseau hydrographique et la difficulté d'accès aux stations de mesure, ne permettent pas de réaliser un suivi fréquent des niveaux de contamination des cours d'eau par les pesticides, l'utilisation des échantillonneurs POCIS apporte, grâce à sa capacité d'échantillonnage continue, une facilité en terme de suivi de la pollution, permettant ainsi de minimiser le nombre déplacements sur les sites de mesure. Les faibles teneurs rencontrées, compte-tenu du fait que la pression agricole reste diffuse comparativement à la taille du bassin Guyanais peuvent être appréhendées par les échantillonneurs passifs, contrairement aux analyses ponctuelles. Les travaux réalisés en Guyane ont permis de montrer une bonne applicabilité des POCIS dans un contexte hydrologique de type tropical, pour localiser des sources de pollution de pesticides dans les cours d'eau. Les POCIS ont démontré leur efficacité en tant qu'outil de screening, via l'identification de différents pesticides répartis sur plusieurs cours d'eau.

L'efficacité des Chemcatcher polaires a été comparée à celle du POCIS lors d'une application dans le Lez (eau de surface). Il a été montré que d'un point de vue sensibilité et sélectivité, les POCIS permettent d'identifier un nombre plus important de pesticides en comparaison aux Chemcatcher (C18 /PES). Néanmoins, pour un aspect screening, l'utilisation de Chemcatcher sans membrane de diffusion permet d'améliorer, d'une part la

sensibilité de cet échantillonneur, et d'autre part la gamme de pesticides qui peuvent être échantillonnés.

Ces résultats montrent l'intérêt d'un co-déploiement POCIS-Chemcatcher (C18) pour identifier un nombre plus important de pesticides dans les masses d'eau. Il est toutefois constaté que la répétabilité de piégeage des pesticides dans les POCIS est meilleure que celle du Chemcatcher polaire.

L'approche quantitative des échantillonneurs POCIS et Chemcatcher pour la détermination de C_{twa} dans les eaux de surface montre, d'une part que la fiabilité des R_s des deux échantillonneurs est fortement dépendante des conditions hydrodynamiques des milieux d'exposition, et que d'autre part, l'utilisation des R_s Lab et des R_s in-situ pour déterminer des C_{twa} doit tenir compte du paramètre hydrodynamique afin de juger de la représentativité des données calculées.

Au cours des travaux réalisés dans le Lez, on a pu montrer qu'il est possible d'utiliser les R_s Lab pour déterminer des concentrations fiables dans un milieu où les vitesses de courant sont relativement proches de celles appliquées en laboratoire lors de la calibration. En termes de représentativité et de précision, les R_s Lab des POCIS ont présenté de meilleurs résultats que les Chemcatcher (C18/PES). L'applicabilité des R_s in-situ des POCIS déterminés lors de la calibration dans le canal BRL (eau du Rhône), à la détermination des C_{twa} dans le Lez a montré des résultats satisfaisants pour des points de mesure où les conditions hydrodynamiques sont similaires à celles rencontrées lors de la calibration in-situ. Il a été montré que l'influence de la température du milieu d'exposition sur l'applicabilité des R_s in-situ, entre saison hivernale et estivale, est négligeable. Pour cette application en eau de surface, l'utilisation des échantillonneurs POCIS et Chemcatcher a démontré leur potentiel pour l'identification de pesticides, en comparaison à la méthode classique d'échantillonnage, pour l'acquisition d'une image plus précise et représentative du niveau réel de la pollution des masses d'eau par les pesticides, grâce à la détermination de C_{twa} fiables.

L'évaluation des performances des POCIS dans les eaux souterraines a été entreprise au cours de ce travail de thèse, afin de déterminer leur efficacité pour le diagnostic de la présence de pesticides dans les milieux souterrains, et d'étudier leur performance dans le cadre d'un suivi temporel des niveaux de pollution. L'aspect qualitatif de l'analyse a permis de montrer qu'en milieu souterrain, les POCIS sont très efficaces pour l'identification des pesticides, par rapport à la méthode de prélèvement ponctuel. L'utilisation des R_s in-situ déterminés dans l'eau de surface, pour la détermination des C_{twa} dans les eaux souterraines permet d'obtenir des valeurs fiables. Les faibles conditions de circulation généralement constatées dans les eaux souterraines favorisent donc l'extrapolation des R_s in-situ obtenus en eau surface vers les eaux souterraines. Les données obtenues au cours de ces travaux permettent de conclure que les POCIS sont adaptés pour rendre compte de la dynamique d'évolution des pesticides en fonction du temps, et que l'information obtenue via l'échantillonnage passif est à la fois précise et représentative des niveaux réels de la contamination par les pesticides.

Perspectives

Les perspectives suite à ce travail de thèse portent sur différents aspects liés à la calibration d'échantillonneurs passifs (développement de PRC), à leur capacité d'échantillonnage (études des conditions hydrodynamiques), à leur application en tant qu'outils de screening pour le contrôle de la qualité des masses d'eau. Le champ d'investigation sur l'applicabilité des échantillonneurs passifs est encore ouvert à des études environnementales diverses (eaux de surfaces, eaux marines, eaux souterraines) pouvant compléter cette étude.

Malgré une mauvaise une répétabilité de piégeage des pesticides par les Chemcatcher, leur utilisation sans membrane de diffusion permet d'augmenter le taux d'accumulation des polluants dans la phase réceptrice, et parallèlement d'améliorer leur sensibilité dans l'identification des pesticides. Leur utilisation en tant qu'outil de screening est une solution envisageable, d'autant plus que le changement de support adsorbant permet de moduler de façon très simple la sélectivité du Chemcatcher selon les polluants cibles.

L'impact des conditions hydrodynamiques sur les capacités d'échantillonnage des POCIS et des Chemcatcher limite les possibilités d'extrapolation des R_s pour le calcul de concentrations fiables. L'approche de la méthode PRC pour l'ajustement des taux d'échantillonnage est une méthode intéressante. Cependant elle est en voie de développement, et pour les composés organiques polaires, elle est limitée seulement aux POCIS. Mais cette méthode PRC nécessite une étape de validation fastidieuse. L'approche PFM permet, certes, de corriger les R_s en tenant compte uniquement du paramètre hydrodynamique, mais son application s'étend à n'importe quel échantillonneur, et ne nécessite pas développement ou de validation complexe. Cette méthode a par ailleurs été testée avec succès pour les Chemcatchers polaires (O'Brien et al 2011), et il serait intéressant de l'appliquer aux POCIS afin d'évaluer cette méthode.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANSES (2010) : Exposition de la population générale aux résidus de pesticides en France. Synthèse et recommandations du comité d'orientation et de prospective scientifique de l'observatoire des résidus de pesticides (ORP). Edition Scientifique 2010.
- Afssa : AGRITOX : Base de données sur les substances actives phytopharmaceutiques.
<http://www.dive.afssa.fr/agritox/php/fiches.php>.
- APFFLG (2011) : Association de Producteurs de Fleurs, Fruits et Légume en Guyane/ communication via l'office de développement de l'économie d'Outre-mer : http://www.odeadom.fr/?page_id=30.
- Atkinson R (2003). Kinetics of the gas-phase reactions of OH radicals with alkanes and cycloalkanes. *Atmos Chem Phys Discuss*, 3, p4183–4358.
- ACTA : Association de Coordination technique Agricole (2006) : Index phytosanitaire.
- Aguilar C, Borrell F, Marcé R M (1997): Determination of pesticides in environmental waters by solid-phase extraction and gas chromatography with electron-capture and mass spectrometry detection. *J Chromatogr A*, 771, p221-231.
- Aguilar-Martínez R, Gómez-Gómez MM, Greenwood R, Mills GA, Vrana B, Palacios-Corvillo MA (2009): Application of Chemcatcher passive sampler for monitoring levels of mercury in contaminated river water. *Talanta*, 77, p1483–1489.
- Aguilar-Martínez R, Palacios-Corvillo MA, Greenwood R, Mills GA, Vrana BA, Gomez-Gomez MM (2008): Calibration and use of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring organotin compounds in water. *Analytica Chimica Acta*, 618, p157–167.
- Arditsoglou A, Voutsas D (2008): Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Pollution*, 156, p316-324.
- Asperger A, Efer J, Koal T, Engewald W (2002): Trace determination of priority pesticides in water by means of high-speed on-line solid-phase extraction–liquid chromatography–tandem mass spectrometry using turbulent-flow chromatography columns for enrichment and a short monolithic column for fast liquid chromatographic separation. *J Chromatogr A*, 960, p109–119.
- Alvarez DA, Cranor WL, Perkins SD, Schroeder VL, Iwanowicz LR, Clark RC, Guy CP, Pinkney AE, Blazer VS, Mullican JE (2009): Reproductive health of bass in the Potomac, USA drainage--Part 2. Seasonal occurrence of persistent and emerging organic contaminants. *Environ Toxicol Chem*, 28, p1084.
- Alvarez DA, Cranor WL, Perkins SD, Clark RC, Smith SB (2008): Chemical and toxicologic assessment of organic contaminants in surface water using passive samplers. *J. Environ. Qual.* 37, p1024-1026.
- Alvarez DA, Huckins JN, Petty JD, Jones-Lepp TL, Stuer-Lauridsen F, Getting DT, Goddard JP, Gravell A. 2007. Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: Polar organic chemical integrative sampler (POCIS). In Greenwood R, Mills G, Vrana B, eds, *Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, Vol 48—Comprehensive Analytical Chemistry. Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, p171–197.
- Alvarez DA, Stackelberg PE, Petty JD, Huckins JN, Furlong ET, Zaugg SD, Meyer MT (2005): Comparison of a novel passive sampler to standard water-column sampling for organic contaminants associated with wastewater effluents entering a New Jersey stream. *Chemosphere*, 61, p610-622.
- Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN, Jones-Lepp TL, Getting DT, Goddard JP, Manahan SE (2004): Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23, p1640-1648.
- Alvarez DA (1999): Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments, Missouri-Columbia, Columbia, 160 pp.

Allan IJ, Knutsson J, Guigues N, Mills GA, Fouillac A-M, Greenwood R (2007): Evaluation of the Chemcatcher and DGT passive samplers for monitoring metals with highly fluctuating water concentrations. *JEM*, 9:7, p672-81.

Berbegal M, Armengol J, García-Jiménez J (2011): Evaluation of fungicides to control circular leaf spot of persimmon caused by *Mycosphaerella nawae*. *Crop Protection*, 30, p1461-1468.

Barr D B, Needham L L (2002): Analytical methods for biological monitoring of exposure to pesticides: a review. *J Chromatogr B*, 778, p5–29.

Bedos C, Rousseau-Djabri MF, Flura D, Masson S, Barriuso, E (2002) : Rate of pesticide volatilization from soil: an experimental approach with a wind tunnel system applied to trifluralin. *Atmospheric Environment*, 36, 1:39–40, p5917–5925.

Baugros JB, Giroud B, Guy Dessalces, Grenier-Loustalota MF, Cren-Olivé C (2008): Multiresidue analytical methods for the ultra-trace quantification of 33 priority substances present in the list of REACH in real water samples. *Analytica chimica acta*, 60, p191–203.

Bopp S (2004): Development of a passive sampling device for combined chemical and toxicological long-term monitoring of groundwater. Thèse de doctorat de l'université de Rostock (Allemagne).

Bartelt-Hunt SL, Snow DD, Damon-Powell T, Brown DL, Prasai G, Schwarz M, Kolok AS (2011): Quantitative evaluation of laboratory uptake rates for pesticides, pharmaceuticals, and steroid hormones using POCIS. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30, p1412-1420.

Booij K, Smedes F, Van Weerlee E (2002): Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicon passive water samplers. *Chemosphere*, 46, p1157-1161.

Booij K, Hofmans HE, Fischer CV, Van Weerlee EM (2003): Temperature dependant uptake rates of non polar organic compounds by semi-permeable membranes devices and low density polyethylene membranes. *Environmental Science and Technology*, 37, 361-366.

Booij K, Vrana B, Huckins JN (2007): Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring. In: R. Greenwood GMA BV (Editor), *Comprehensive Analytical Chemistry; Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*. Elsevier, p141-169.

Burki R, Vermeirssen ELM, Korner O, Joris C, Burkhardt-Holm P, H. Segner (2006): Assessment of estrogenic exposure in brown trout (*Salmo trutta*) in a Swiss midland river: Integrated analysis of passive samplers, wild and caged fish, and vitellogenin mRNA and protein. *Environ. Toxicol. Chem.* 25, p2077.

Bidwell JR, Becker C, Hensley S, Stark R, Meyer MT, Occurrence of organic wastewater and other contaminants in cave streams in northeastern Oklahoma and northwestern Arkansas. *Arch Environ Contam. Toxicol.* 58, p286.

Blom LB, Morrison GM, Kingston J, Mills GA, Greenwood R, Pettersson TJR, Rauch R (2002): Performance of an in situ passive sampling system for metals in stormwater. *J. Environ. Monit.* 4, p258.

Bobeldijk I, Vissers JPC, Major KA, Van Leerdam JA (2001): Screening and identification of unknown contaminants in water with liquid chromatography and quadrupole-orthogonal acceleration-time of-flight tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, p929, 63–74.

Bicalhlo CC (2010): Hydrochemical characterization of transfers in karst aquifers by natural and anthropogenic tracers. Example of a Mediterranean karst system, the Lez karst aquifer (Southern France). Thèse de doctorat de l'institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement. Paris, France.

Bueno MMJ, Hernando MD, Agüera A, Fernández-Alba AR (2009): Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta*, 77, p1518-1527.

Balaam JL, Grover D, Johnson AC, Jürgens M, Readman J, Smith A.J, White S, Williams R, Zhou JL (2010): The use of modelling to predict levels of estrogens in a river catchment: How does modelled data compare with chemical analysis and in vitro yeast assay results?. *Sci. Total Environ.* 408, p4826.

Calvet R, Barriuso E, Bedos C, Benoit P, Charnay M-P, Coquet Y (2005) : Les pesticides dans le sol: conséquences agronomiques et environnementales. Edition France Agricole.

Carabias-Martinez R, Rodriguez-Gonzalo E, Herrero-Hernández E, Hernández-Méndez J (2004): Simultaneous determination of phenyl- and sulfonylurea herbicides in water by solid-phase extraction and liquid chromatography with UV diode array or mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta* 517, p71–79.

CBG (2009) : Comité du Bassin de Guyane : Rapport sur le schéma Directeur d'Aménagement et de Gestion des Eaux SDAGE de la Guyane 2010-2015.

Claver A, Ormad P, Rodriguez L, Ovelleiro J L (2006): Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain). *Chemosphere*, 64, p1437–1443.

Charlton AJA, Stuckey V, Sykes MD (2009): Determination of the Phenoxyacid Herbicides MCPA, Mecoprop and 2,4-D in Kidney Tissue Using Liquid Chromatography with Electrospray Tandem Mass Spectrometry. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 82, 6, p711-715.

Curini R, Gentili A, Marchese S, Marino A, Perret D (2000): Solid-phase extraction followed by high-performance liquid chromatography–ionspray interface–mass spectrometry for monitoring of herbicides in environmental water. *J Chromatogr A*, 874, p187–198.

Charlestra L, Amirbahman A, Courtemanch DL, Alvarez DA, Patterson H (2012): Estimating pesticide sampling rates by the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in the presence of natural organic matter and varying hydrodynamic conditions. *Environmental Pollution*, 169, p98-104.

Cernoch I, Franek M, Diblikova I, Hilscherov K, Randak T, Ocelkad T, Ludek B (2011): Determination of atrazine in surface waters by combination of POCIS passive sampling and ELISA detection. *J. Environ Monit*, 2011, 13, p2582.

Cal DLA, Kuster M, de Alda ML, Eljarrat E, Barcelo (2008): Evaluation of the aquatic passive sampler Chemcatcher for the monitoring of highly hydrophobic compounds in water. *Talanta*, 76, p327-332.

Camilleri J, Morin N, Miège C, Coquery M, Cren-Olive C (2012): Determination of the uptake and release rates of multifamilies of endocrine disruptor compounds on the polar C18 Chemcatcher. Three potential performance reference compounds to monitor polar pollutants in surface water by integrative sampling. *J Chromatogr A*, p1237, 37-45.

Das AC, Chakravarty A, Sukul P, Mukherjee D (1995): Insecticides: their effect on microorganisms and persistence in rice soil. *Microbiol. Res*, 150, p187 -194.

D'Archivio AA, Fanelli M, Mazzeo P, Ruggieri F (2007): Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography. *Talanta* 71, 25–30.

De Llasera MPG, Bernal-Gonzalez M (2001): Presence of carbamate pesticides in environmental waters from the northwest of Mexico : Determination by liquid chromatography. *Wat.Res*, 35, 8, p1933–1940.

Di Carro M, Scapolla C, Liscio C, Magi (2010): Development of a fast liquid chromatography–tandem mass spectrometry method for the determination of endocrine-disrupting compounds in waters. *Anal Bioanal Chem*, 398, p1025.

Dougherty JA, Swarzenski PW, Dinicola R.S, Reinhard M (2010): Occurrence of Herbicides and Pharmaceutical and Personal Care Products in Surface Water and Groundwater around Liberty Bay, Puget Sound, Washington. *J. Environ. Qual.* 39, p1173.

Ecophyto : Rapport annuel du plan Ecophyto 2018 (2011) : Faits marquants de l'année 2011. Tome1 (site du ministère de l'agriculture, de l'alimentation, de la pêche, de la ruralité et de l'aménagement du territoire. (<http://agriculture.gouv.fr/ecophyto>).

El Atrache L L, Sabbah S, Morizur J P (2005): Identification of phenyl-N-methylcarbamates and their transformation products in Tunisian surface water by solid-phase extraction liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Talanta*, 65, p603–612.

El Bakouri H, Ouassini A, Morillo J, Usero J (2008) : Pesticides in ground water beneath Loukkos perimeter, Northwest Morocco. *Journal of Hydrology*, 348, p270– 278.

El Mrabet K (2009). Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée, à la chromatographie en phase liquide couplée à la

spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de doctorat de l'université Pierre et Marie Curie.

EPA:United States Environmental Protection Agency (2009): Standardized Analytical Methods for Environmental Restoration Following Homeland Security Events. Revision 5, EPA, Cincinnati, OH, USA.

FAO: International Code of Conduct on the distribution and use of pesticides (1990): Food and Agriculture Organization, Roma.

Fauvelle V, Mazzella N, Delest B, Delmas F, Lissalde S, Mechin B, Budzinski H (2010) : Etalonnage et déploiement in situ d'échantillonneurs passifs de type POCIS afin de quantifier les pesticides dans les cours d'eau."40ème Congrès du Groupe Français des Pesticides, Banyuls : France.

Fent K, Zenker A, Rapp M (2010): Widespread occurrence of estrogenic UV-filters in aquatic ecosystems in Switzerland. *Environ Pollut*, 158, p1817.

Gunold R, Schaafer RB, Paschke A, Schuurmann G, Liess M (2008): Calibration of the Chemcatcher® passive sampler for monitoring selected polar and semi-polar pesticides in surface water. *Environmental Pollution*, 155, p52-60.

Green C, Abraham MH (2000): Investigation into the effects of temperature and stirring rate on the solid-phase extraction of diuron from water using a C18 extraction disk. *J Chromatogr A*, 885, p41–49.

GDON/CFPPA (2011): GDON (association de Groupement de défenses contre les organismes nuisible), CFPPA (Centre de Formation Professionnelle et de Promotion Agricoles) : Communication orale (juin 2011) :

<http://www.epl.guyane.educagri.fr/nos-formations/professionnelles-au-cfppa.html>

Gervais G, Brosillon S, Laplanche A, Helen C (2008): Ultra-pressure liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry for multiresidue determination of pesticides in water. *J Chromatogr A*, 1202, p163–172.

Goddard JP, Gravell A, in: R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana (Editors), *Comprehensive Analytical Chemistry 48: Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2007, p171.

Grabic R, Jurcikova J, Tomsejova S, Ocelka T, Halirova J, Hypr D, Kodes V (2010): Passive sampling methods for monitoring endocrine disruptors in the Svatka and Svitava rivers in the Czech Republic. *Environ Toxicol Chem*, 29, P550.

Greenwood R. Mills GA, Vrana B (2009): Potential applications of passive sampling for monitoring non-polar industrial pollutants in the aqueous environment in support of REACH. *J Chromatogr A*, 1216, p631–639.

Harman C, Tollefsen KE, Boyum O, Thomas K, Grung M (2008): Uptake rates of alkylphenols, PAHs and carbazoles in semipermeable membrane devices (SPMDs) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere*, 72, p1510-1516.

Hennion MC, Cau-Dit-Coumes C, Pichon V (1999): Trace analysis of polar organic pollutants in aqueous samples. Tools for the rapid prediction and optimisation of the solid-phase extraction parameters, *J Chromatogr A*, 823, p147–161.

Hugh B, Tardif FJ (2012): Herbicide cross resistance in weeds. *Crop Protection*, 35, p15-28.

Hernandez F, Sancho JV, Pozo O, Lara A, Pitarch E (2001) : Rapid direct determination of pesticides and metabolites in environmental water samples at sub-mg/ l level by on-line solid-phase extraction-liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 939, p1–11.

Hernandez F, Sancho JV (2005): Liquid chromatographie multidimensionnelle. *Encyclopedia of Analytical Science* (2nd Edition), p197–205.

Hernando MD, Lambropoulou D , Konstantinou I, Bueno MMJ, Gabrielides D, Alba FAR, Albanis T (2007): Passive sampling techniques for monitoring organic contaminants in aquaculture environment. *Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology*, Kos Island, Greece.

Hogenboom AC, Niessen WMA, Brinkman UATH (1999): On-line solid-phase extraction–short-column liquid chromatography combined with various tandem mass spectrometric

scanning strategies for the rapid study of transformation of pesticides in surface water. *J Chromatogr A*, 841,1,p33–44.

Hogenboom AC, Niessen WMA, Hofman MP, Brinkman UATh (2000): On-line dual-precolumn-based trace enrichment for the determination of polar and acidic microcontaminants in river water by liquid chromatography with diode-array UV and tandem mass spectrometric detection. *J Chromatogr A*, 885,1–2, p377–388.

Huckins JN, Booij K, Cranor WL, Alvarez DA., Gale RW., Bartkow ME, Robertson GL, Clark, RC, Stewart, RE (2005): Fundamentals of the use of performance reference compounds (PRCs) in passive samplers. In *Proceedings of SETAC North America 26th Annual Meeting*, November 13–17, 2005, p1–24. Pensacola: SETAC.

Huckins JN, Petty JD, Lebo JA, Almeida FV, Booij K, Alvarez DA, Cranor WL, Clark RC, Mogensen BB (2002): Development of the Permeability/Performance Reference Compound Approach for In Situ Calibration of Semipermeable Membrane Devices. *Environmental Science & Technology*, 36, p85-91.

Huckins JN, Booij K, Petty JD (2006): *Monitors of Organic Chemicals in the Environment. Semipermeable Membrane Devices*. Springer.

IARC (1987): *Monographs on the Evaluation of the Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans*. Suppl 7, Lyon.

IFEN : Institut Francaise de l'environnement (2006) : *Les pesticides dans les eaux (données 2003/2004)*.

Jacquet R, Miège C, Bados P, Schiavone S, Coquery M (2012): Evaluating the polar organic chemical integrative sampler for the monitoring of beta-blockers and hormones in wastewater treatment plant effluents and receiving surface waters. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31, p279-288

Jarosova B, Blaha L, Vrana B, Randak T, Grabic R, Giesy JP, Hilscherova K (2012): Changes in concentrations of hydrophilic organic contaminants and of endocrine-disrupting potential downstream of small communities located adjacent to headwaters. *Environment International*, 45, p22-31.

Jeannot R, Sabik H, Sauvard E, Genin E (2000): Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters. *J Chromatogr A*, 879, p51–71.

Jones-Lepp TL, Sanchez C, Alvarez DA, Wilson DC, Taniguchi-Fu RL (2012): Point sources of emerging contaminants along the Colorado River Basin: Source water for the arid Southwestern United States. *Science of the Total Environment*, 430, p237-245.

Jones-Lepp TL, Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN (2004): Polar Organic Chemical Integrative Sampling and Liquid Chromatography–Electrospray/Ion-Trap Mass Spectrometry for Assessing Selected Prescription and Illicit Drugs in Treated Sewage Effluents. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 47, p427.

Keetles M A (1997): Triazine Herbicide Exposure and breast cancer incidence. An ecologic study of Kentucky counties. *Env Health Perspectives*, 105 (11), p1222-1227.

Kingston JK, Greenwood R, Mills GA, Morrison GM, Persson LB (2000): Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *Journal of Environmental Monitoring*, p487-495

Kolok AS, D.D. Snow, S. Kohno, M.K. Sellin, L.J. Guillette Jr (2007): Occurrence and biological effect of exogenous steroids in the Elkhorn River, Nebraska, USA. *Sci. Total Environ*, 388, p104

Kot-Wasik, A., B. Zabiegalla, M. Urbanowicz, E. Dominiak, A. Wasik, and J. Namiesnik. 2007. Advances in passive sampling in environmental studies. *Anal Chim Acta*, 602, p141-163.

Kuster M, Alda ML, Barceló D (2009): Liquid chromatography–tandem mass spectrometric analysis and regulatory issues of polar pesticides in natural and treated waters. *J Chromatogr A*, 1216, p520–529.

Kutcher H R, Johnston A M, Bailey KL, Malhi S S (2011): Managing crop losses from plant diseases with foliar fungicides, rotation and tillage on a Black Chernozem in Saskatchewan, Canada. *Field Crops Research*, 124, p205-212.

Laganà A, Bacaloni A, De Leva I, Faberi A, Fago G, Marino A (2002) : Occurrence and determination of herbicides and their major transformation products in environmental waters. *Analytica Chimica Acta* 462, p187–198.

Liu W, Lee HK (1998): Quantitative analysis of pesticides by capillary column high performance liquid chromatography combined with solid-phase extraction. *Talanta*, 45, p631–639.

Liang HC, Michael HT (2011): *Analytical Methods for Pesticides and Herbicides*. Water Environment Research, Literature Review, 27, p956-982.

Lanyi K, Dinya D (2005): Photodegradation study for assessing the environmental fate of some triazine-, urea- and thiolcarbamate-type herbicides. *Microchemical Journal*, 80,1, p79–87.

Loos R, Locoro G, Contini S (2010): Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS² analysis. *water research*, 44, p2325 – 2335.

Li H, Vermeirssen EL, Helm PA, Metcalfe CD (2010): Controlled field evaluation of water flow rate effects on sampling polar organic compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 29, p2461-2469.

Li H, Helm PA, Paterson G, Metcalfe CD (2011): The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere*, 83, p271-280.

Liska I, Slobodnik J (1996): Comparison of gas and liquid chromatography for analysing polar pesticides in water samples. *J Chromatogr A*, 733, 1–2, p235–258.

Lissalde S, Mazzella N, Fauvelle V, Delmas FÂo, Mazellier P, Legube B (2011): Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *J Chromatogr A* 1218, p1492-1502.

MacLeod S, McClure E, Wong C (2007): Laboratory calibration and field deployment of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Society of Environmental Toxicology and Chemistry*, p2517–2529.

MacLeod SL, Wong CS (2010): Loadings, trends, comparisons, and fate of achiral and chiral pharmaceuticals in wastewaters from urban tertiary and rural aerated lagoon treatments. *Water research* 44, p533– 544.

Magner J, Alsberg TE, Broman D (2009): Bag-SPE-a convenient extraction method for screening of pharmaceutical residues in influent and effluent water from sewage treatment plants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395, p1481-1489.

Miège C, Budzinski H, Jacquet R, Soulier C, Pelte T, Coquery M (2011) : L'échantillonnage intégratif par POCIS. Application pour la surveillance des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires traitées et les eaux de surface. *Techniques Sciences Méthodes* n° 1/2.

Miège C, Budzinski H, Jacquet R; Soulier C, Peltec T; Coquery M (2012): Polar organic chemical integrative sampler (POCIS): application for monitoring organic micropollutants in wastewater effluent and surface water. *J. Environ Monit*, p14, 626.

Magi E, C. Scapolla, M. Di Carro, C. Liscio (2010): Determination of endocrine-disrupting compounds in drinking waters by fast liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *J. Mass Spectrom*, 45, p1003.

Matthiessen P, D. Arnold, A.C. Johnson, T.J. Pepper, T.G. Pottinger, K.G.T. Pulman (2006): Contamination of headwater streams in the United Kingdom by oestrogenic hormones from livestock farms. *Sci. Total Environ*, 367, p616.

Meyer A, Chrisman J, Moreira J C, Koifman S (2003): Pesticide use and non-Hodgkin's lymphoma mortality in Brazil. *Environmental Reseach*, 93, p264-271.

Martinez Bueno MJ, Aguera A, Gomez MJ, Hernando M.D, Garcia-Reyes JF, Fernandez-Alba AR (2007) : Application of Liquid Chromatography/Quadrupole-Linear Ion Trap Mass Spectrometry and Time-of-Flight Mass Spectrometry to the Determination of Pharmaceuticals and Related Contaminants in Wastewater. *Anal.Chem*, 79, p9372.

Mazzella N, Lissalde S; Moreira S, Delmas F, Mazellier, P, Huckins J.N (2010): Evaluation of the Use of Performance Reference Compounds in an Oasis-HLB Adsorbent Based Passive Sampler for Improving Water Concentration Estimates of Polar Herbicides in Freshwater. *Environ Sci Technol.* 44, p1713-9.

Mazzella N, Dubernet JF, Delmas F (2007): Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic chemical integrative samplers: Application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J Chromatogr A*, 1154, p42-51.

MacLeod S, McClure E, Wong C (2007): Laboratory calibration and field deployment of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Society of Environmental Toxicology and Chemistry*, pp. 2517–2529

NBC (2006): Etude sur les pratiques agricoles en Guyane. Bureau d'étude : Eau et Environnement : <http://www.nbcsarl.com/publications.php>.

Nyoni H (2010): Membrane assisted passive sampler for aquatic organic chemicals—characterization of environmental conditions and field performance. Rapport de Master de l'université de Witwatersrand, Johannesburg.

Namiesacutenik J, Bozdotena Zâ, Kot-Wasik A, Partyka M, Wasik A (2005): Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 381, p279-301.

Nikolaou A, Meric S, Fatta D (2007). Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 38, p1225-1234.

O'Brien DS, Chiswell B, Mueller JF (2009): A novel method for the in situ calibration of flow effects on a phosphate passive sampler. *J Environ Monit*, 11, p212–219.

O'Brien D, Bartkow M, Mueller JF (2011): Determination of deployment specific chemical uptake rates for SDB-RPD Empore disk using a passive flow monitor (PFM). *Chemosphere*, 83, p1290-1295.

ORP : Observatoire des Résidus de Pesticides : <http://www.observatoirepesticides.gouv.fr/index.php?pageid=379>.

Oakeshott J G, Alan L, Devonshire A L, Claudianos C, Sutherland T D, Horne I, Campbell P M, Ollis D L, Russell R J (2005): Comparing the organophosphorus and carbamate insecticide resistance mutations in cholin- and carboxyl-esterases. *Chemico-Biological Interactions*, 157–158, p269–275.

ORP : Observatoire des résidus de pesticides (2008) : Projet de plan d'actions 2006-2008 et 2008-2011. Ministère de l'écologie, de l'énergie, du développement durable, et de l'aménagement du territoire.

ORSG : Observatoire Régionale de la Santé en Guyane (2010) : Etant des lieux des pesticides en Guyane française.

Office de l'eau de la Guyane (2011 et 2011) : Données sur l'eau en Guyane : <http://eauguyane.fr/>.

RP60394-FR : Projet Phytosanitaire en Guyane/phase I : Etude historique du Parcellaire et mise en place d'un système d'information géographique sur les secteurs de Javouhey et Cacao. BRGM.

Pesce S, Morin S, Lissalde S, Montuelle B, Mazzella N (2011): Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environmental Pollution*, 159, p735-741.

Paschke A, Schwab K, Brümmer J, Schüürmann G, Paschke H, and Popp P (2006): Rapid semi-continuous calibration and field test of membrane enclosed silicone collector as passive water sampler. *J Chromatogr A*, 1124, p187–195.

Paschke A, Brümmer J, Schuurmann G (2007): Silicone rod extraction of pharmaceuticals from water. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387, 4, p1417-1421.

Persson LB, G. Morrison, J.U. Friemann, J. Kingston, G. Mills, R. Greenwood (2001): Diffusional behaviour of metals in a passive sampling system for monitoring aquatic pollution. *J. Environ. Monit.* 3 (2001) 639–645.

Pesce S, Lissalde S, Lavieille D, Margoum C, Mazzella N, Roubeix V, Montuelle B (2010): Evaluation of single and joint toxic effects of diuron and its main metabolites on natural

phototrophic biofilms using a pollution-induced community tolerance (PICT) approach. *Aquat Toxicol.* 99, p492.

Pinxteren M V, Bauer C, Popp C (2009): High performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of 10 pesticides in water: A comparison between membrane-assisted solvent extraction and solid phase extraction. *J Chromatogr A*, 1216, p5800–5806.

Planas C, Puig A, Rivera J, Caixach J (2006): Analysis of pesticides and metabolites in Spanish surface waters by isotope dilution gas chromatography/mass spectrometry with previous automated solid-phase extraction. Estimation of the uncertainty of the analytical results. *J Chromatogr A*, 1131, p242–252.

Petrelli G, Mantovani A (2002): Environmental risk factors and male fertility and reproduction. *Journal of Contraception*, 65,4 ,p297-300.

Papadopoulos N, Gikas E, Zalidis G, Tsarbopoulos A (2007): Simultaneous Determination of Terbutylazine and Its Major Hydroxy and Dealkylated Metabolites in Wetland Water Samples Using Solid-Phase Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Diode-Array Detection. *J. Agric Food Chem*, 55, p7270–7277.

Page D, Dillon P, Mueller J, Bartkow M (2009): Quantification of herbicide removal in a constructed wetland using passive samplers and composite water quality monitoring. *Chemosphere*, 8, p394–399.

Potter DW, Pawliszyn J (2007): Detection of substituted benzenes in water at the pg/ml level using solid-phase microextraction and gas chromatography—ion trap mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 625, 2, p247–255.

Rujiralai T, Bull ID, Llewellyn N and Evershed RP (2011): In situ polar organic chemical integrative sampling (POCIS) of steroidal estrogens in sewage treatment works discharge and river water. *J Environ Monit*, 13, p1427.

Rodrigues AM, Ferreira V, Cardoso VV, Ferreira E, Benoliel MJ (2007): Determination of several pesticides in water by solid-phase extraction, liquid chromatography and electrospray tandem mass spectrometry. *J Chromatogr A*, 1150, p267–278.

Rosen MR, D.A. Alvarez, S.L. Goodbred, T.J. Leiker, R. Patiño (2010): Sources and Distribution of Organic Compounds Using Passive Samplers in Lake Mead National Recreation Area, Nevada and Arizona, and Their Implications for Potential Effects on Aquatic Biota. *J. Environ Qual* 39, p1161.

Sellin MK, Snow DD, Akerly DL, Kolok AS, J.Am. Agrichemicals in nebraska, USA, watersheds: Occurrence and endocrine effects. *Water Res. Assoc.* 45,p14.

Sayen S, Guillon E (2012): Transfert des produits phytosanitaires : du sol à l'eau. *Techniques de l'Ingénieur*.

Sanchez-Pena L C, Reyes B E, Lopez-Carrillo L, Recio R, Moran-Martinez J, Cebrian M E, Quintanilla-Vega B (2004): Organophosphorus pesticide exposure alters sperm chromatin structure in Mexican agriculture workers. *Toxicology and Applied Pharmacology*, 196, p108-113.

Sabin G P, Prestes O D, Adaime M B, Zanella R (2009) : Multiresidue Determination of Pesticides in Drinking Water by Gas Chromatography-Mass Spectrometry after Solid-Phase Extraction. *J. Braz. Chem. Soc*, 20, No. 5, p918-925.

Steen RJCA, Hogenboom AC, Leonards PEG, Peerboom RAL, Cofino WP, Brinkman UAT (1999) : Ultra-trace-level determination of polar pesticides and their transformation products in surface and estuarine water samples using column liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 857, p157–166.

Saureta N, Milleta M, Herckes P, Mirabel P, Wortham H (2000): Analytical method using gas chromatography and ion trap tandem mass spectrometry for the determination of S-triazines and their metabolites in the atmosphere. *Environmental Pollution*, 110, 2, p243–252.

Sankararamakrishnan N, Sharma A K, Sanghi R (2005) : Organochlorine and organophosphorous pesticide residues in ground water and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India. *Environment International*, 31, p113–120.

Stoob K, Singer HP, Goetz CW, Ruff M, Mueller SR (2005): Fully automated online solid phase extraction coupled directly to liquid chromatography–tandem mass spectrometry Quantification of sulfonamide antibiotics, neutral and acidic pesticides at low concentrations in surface waters. *Journal of Chromatography A*, 109, p138–147.

Seethapathy, S., T. Gorecki, and X. Li. 2008. Passive sampling in environmental analysis. *J. Chromatogr. A*. 1184:234-253.

Sun L, Lee HK (2003): Optimization of microwave-assisted extraction and supercritical fluid extraction of carbamate pesticides in soil by experimental design methodology. *J.Chrom.A*, volume1014, pp165-177.

Santos FJ, Galceran MT (2002): The application of gas chromatography to environmental analysis. *TrAc*, 21, 9–10, p672–685.

Sharpe AJ, Nichols EG (2007): Use of Stable Nitrogen Isotopes and Permeable Membrane Devices to Study what Factors Influence Freshwater Mollusk Survival in the Conasauaga River. *Environ. Monit. Assess*, 132, p275.

Schaffer RB, Paschke A, Vrana B, Mueller R, Liess M (2008): Performance of the Chemcatcher® passive sampler when used to monitor 10 polar and semi-polar pesticides in 16 Central European streams, and comparison with two other sampling methods. *Water research* 42, p2707-2717.

Shaw M, Miles M, Furnas J, Fabricius K, Haynes D, Carter S, Eaglesham G, Jochen F. Mueller (2010): Monitoring pesticides in the Great Barrier Reef. *Marine Pollution Bulletin* 60, p113–122.

Stephens B S, Kapernick AP, Eaglesham G, and Mueller FJF (2009) Event monitoring of herbicides with naked and membrane-covered Empore disk integrative passive sampling devices *Marine Pollution Bulletin*. 58, p1116-1122.

Thomatou A-A, Zacharias I, Hela D, Konstantinou I (2011): Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers. *Environmental Science and Pollution Research* 18, p1222-1233.

Thurman EM, Snavely K (2000): Advances in solid-phase extraction disks for environmental chemistry. *TrAC*, 19, p18-26.

Togola A, Budzinski H (2007): Development of Polar Organic Compounds Integrative Samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Analytical Chemistry* 79, p6734–6741.

Tomlin C (2002): *The Pesticide Manual*. 12th ed.; British Crop Protection Council, Surrey, U.K.

Thurman EM, Ferrer I, Parry R (2002): Accurate mass analysis of ethanesulfonic acid degradates of acetochlor and alachlor using high-performance liquid chromatography and time-of-flight mass spectrometry. *J.Chromatogr A*, 957, p3-9.

Tran ATK, Ross V, Doble P (2007): Determination of commonly used polar herbicides in agricultural drainage waters in Australia by HPLC. *Chemosphere*, 67,5, Pages 944-953.

UIPP : Union des Industries pour la Protection des Plantes (2012) : Rapport d'activité annuel 2011-2012. Direction de la communication de l'UIPP.

Van Der Hoff R, Van Zoonen P (1999): Trace analysis of pesticides by gas chromatography. *J Chromatogr A*, 843,1–2,p301–322.

Vassilakis I, Tsiipi D, Scoullou M (1998): Determination of a variety of chemical classes of pesticides in surface and ground waters by off-line solid-phase extraction, gas chromatography with electron-capture and nitrogen–phosphorus detection, and high-performance liquid chromatography with postcolumn derivatization and fluorescence detection. *Journal of Chromatography A*, 823, p49–58.

Verhaar HJM, Busser FJM, Hermens JLM (1995): Surrogate parameter for the baseline toxicity content of contaminated water-simulating the bioconcentration of mixtures of pollutants and counting molecules. *Environmental Science and Technology*, 29, p-726-734.

Vrana B, Popp P, Paschke A, Schüürmann G (2001) : Membrane-enclosed sorptive coating. An integrative passive sampler for monitoring organic contaminants in water. *Analytical Chemistry*, 73, p5191–5200.

Vrana B., Mills G.A., Allan I.A., Greenwood R. et al., 2005. Passive Sampling techniques for monitoring pollutants in water, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 24, (10), 845 - 867.

Vrana B, Paschke A, Popp P, 2006. Calibration and field performance of membrane-enclosed sorptive coating for integrative passive sampling of persistent organic pollutants in water. *Environmental Pollution* Vol. 144: 296–307.

Vrana B, Mills GA, Kotterman M, P Leonards, Booij K, R.Greenwood (2007): Modelling and field application of the Chemcatcher® passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environmental Pollution* 145, p895-904.

Vrana B, Schüürmann G (2002): Calibrating the Uptake Kinetics of Semipermeable Membrane Devices in Water: Impact of Hydrodynamics. *Environ. Sci. Technol*, 36, pp290–296.

Vermeirssen ELM, Asmin J, Escher BI, Kwon J, Steimen I, Hollender J (2008): The role of hydrodynamics, matrix and sampling duration in passive sampling of polar compounds with Emporet SDB-RPS disks. *J. Environ. Monit*, 10, p119-128.

Vermeirssen ELM, Körner O, Schönenberger R, Suter MJF, Burkhardt-Holm P (2005): Characterization of Environmental Estrogens in River Water Using a Three Pronged Approach: Active and Passive Water Sampling and the Analysis of Accumulated Estrogens in the Bile of Caged Fish. *Environ. Sci. Technol*, 39, p8191–8198

Vermeirssen ELM, Suter MJF, Burkhardt-Holm P (2006): Estrogenicity patterns in the Swiss midland river Lützelurg in relation to treated domestic sewage effluent discharges and hydrology. *Environ. Toxicol. Chem*, 25, 9, p2413–2422.

Vermeirssen ELM, Bramaz N, Hollender J, Singer H, Escher BI (2009): Passive sampling combined with ecotoxicological and chemical analysis of pharmaceuticals and biocides evaluation of three Chemcatcher configurations. *Water research* 4,3, p903-914

Vermeirssen ELM, Dietschweiler C, Escher BI, Van Der Voet J, Hollender J (2012): Transfer kinetics of polar organic compounds over polyethersulfone membranes in the passive samplers pocis and chemcatcher. *Environmental Science and Technology* 46, 6759-6766

Wong F, Alegria H.A, Bidleman TF, Alvarado V, Angeles F, Galarza A.A, Bandala ER, Hinojosa IC, Estrada IG, Reyes GG, Gold-Bouchot G, Zamora JVM, Murguía-Gonzalez J, Espinoza ER (2009): Passive air sampling of organochlorine pesticides in Mexico. *Environ. Sci. Technol*, 43, p704–710.

Writer JH, Barber LB, Brown GK, Taylor HE, Kiesling RL, Ferrey ML, Jahns ND, Bartell SE, Schoenfuss HL (2010): Anthropogenic tracers, endocrine disrupting chemicals, and endocrine disruption in Minnesota lakes. *Sci. Total Environ*, 409, p100.

Yao Y, Harner T, Blanchard P, Tuduri, Waite D, Poissant L, Murphy C, Belzer W, Aulagnier F, Sverko E, 2008. Pesticides in the Atmosphere Across Canadian Agricultural Regions. *Environ. Sci. Technol*, 42, p 5931-5937.

Zhang Z, Hibberd A, Zhou JL (2008): Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. *Analytica Chimica Acta* 607, p 37-44.

Zenker A, Schmutz H, Fent K, Simultaneous trace determination of nine organic UV-absorbing compounds (UV filters) in environmental samples. *J. Chromatogr A*, 1202, p64-74.

Zhang Z, Hibberd A, Zhou JL (2008): Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: Comparison between spot and passive sampling. *Analytica Chimica Acta* 607, p37-44.

ANNEXES

ANNEXE 1 : Liste des 33 substances caractéristiques du bon état chimique.

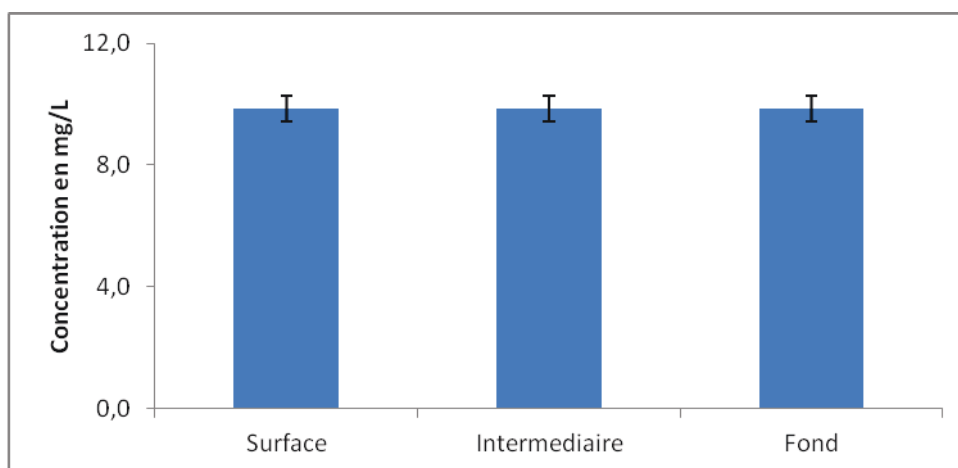
	N°UE DCE	Nom de la substance	NQE-MA (µg/l)	NQE-CMA (µg/l)
PESTICIDES	1.	Alachlore	0,3	0,7
	3.	Atrazine	0,6	2
	8.	Chlorfenvinphos	0,1	0,3
	9.	Chlorpyrifos	0,03	0,1
	13.	Diuron	0,2	1,8
	14.	Endosulfan (total)	0,005	0,01
		alpha Endosulfan	$\Sigma = 0,005$	$\Sigma = 0,01$
		béta Endosulfan		
	17.	Hexachlorobutadiène	0,1	0,6
	18.	Hexachlorocyclohexane	0,02	0,04
		alpha Hexachlorocyclohexane	$\Sigma = 0,02$	$\Sigma = 0,04$
		gamma isomère - Lindane		
		beta Hexachlorocyclohexane		
		delta Hexachlorocyclohexane		
	19.	Isoproturon	0,3	1
	26.	Pentachlorobenzène	0,007	s. o.
	29.	Simazine	1	4
	33.	Trifluraline	0,03	s. o.
METAUX LOURDS	6.	Cadmium et ses composés	0,25	1,5
	20.	Plomb et ses composés	7,2	s. o.
	21.	Mercure et ses composés	0,05	0,07
	23.	Nickel et ses composés	20	s. o.
POLLUANTS INDUSTRIELS	2.	Anthracène	0,1	0,4
	4.	Benzène	10	50
	5.	Pentabromodiphényléther	0,0005	s. o.
	7.	Chloroalcane C10-C13	0,4	1,4
	10.	1,2 Dichloroéthane	10	s. o.
	11.	Dichlorométhane	20	s. o.
	12.	Di(2-éthylhexyl)phthalate (DEHP)	1,3	s. o.
	22.	Naphtalène	2,4	s. o.
	24.	Nonylphénols	0,3	2
	25.	Para-tert-octylphénol	0,1	s. o.
	32.	Trichlorométhane (chloroforme)	2,5	s. o.
	6.	Tétrachlorure de carbone	12	s. o.
	7.	Tétrachloroéthylène	10	s. o.
	8.	Trichloroéthylène	10	s. o.

ANNEXE 2 : Rendements de récupération des 22 pesticides (+atrazine d5) sur les Empore disques C18, SDB-XC et SDB-RPS, pour les essais d'affinité pesticides-Empore disques.

Composés	moyenne (R%) (n=3)			écart-type (%)		
	C18	SDB-XC	SDB-RPS	C18	SDB-XC	SDB-RPS
Acétochlore	90,5	79,5	65,4	4	15	6
Alachlore	93,7	83,3	66,2	3	19	6
Atrazine	99,2	96,3	76,7	4	9	6
atrazine-d5	104,0	105,9	78,8	6	10	10
Azoxystrobine	90,4	102,3	90,9	10	11	7
Chlortoluron	94,7	85,3	79,5	9	10	9
DCPMU	94,4	106,8	87,0	2	3	12
DCPU	94,0	107,1	82,7	1	2	12
DEA	94,4	98,3	73,2	4	2	12
DET	97,3	98,6	105,2	7	11	7
DIA	85,1	97,4	73,5	13	4	13
Diuron	98,4	105,1	86,2	1	1	12
Flazasulfuron	75,9	80,2	99,1	13	9	6
Imidaclopride	87,8	96,4	95,3	6	9	10
Isoproturon	102,7	112,6	89,5	5	0	7
Métalaxyl	102,5	101,6	89,2	8	8	7
métolachlore	105,6	95,4	78,1	5	18	5
Oxadixyl	89,9	99,1	94,2	7	10	8
Penconazole	95,3	78,0	94,8	7	7	10
propyzamide	89,7	76,9	68,2	5	13	5
Simazine	94,4	92,9	76,8	3	1	7
Terbutylazine	108,1	97,3	10,3	8	10	6

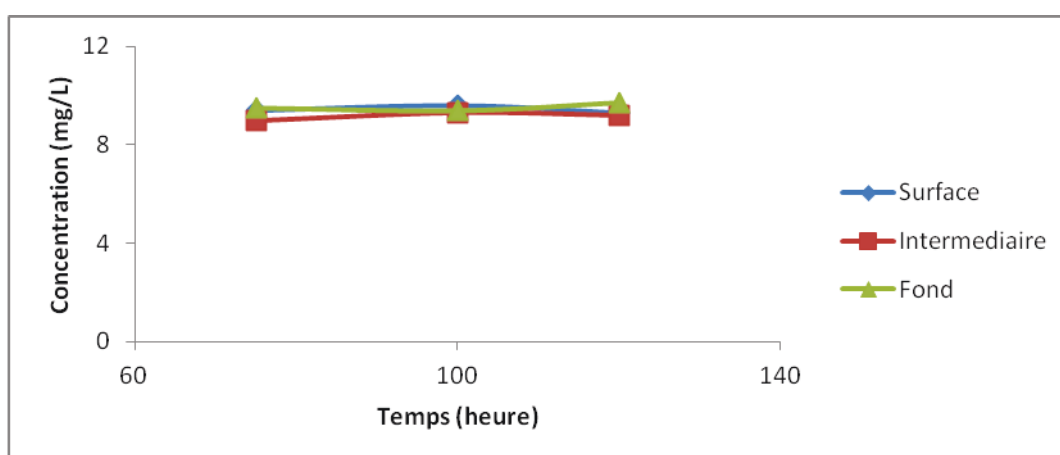
ANNEXE 3 : Validation de la circulation des fluides pour la calibration des POCIS en laboratoire.

Dans le but de vérifier que la répartition des composés en phase aqueuse dans le tank s'effectue de façon homogène, nous avons procédé à une vérification de cette répartition par un test à la fluorescéine.



Répartition de la fluorescéine dans le tank

On constate qu'au bout de 62 h, la concentration de la fluorescéine dans l'ensemble du tank est relativement identique en tout point. Une assez bonne homogénéité du milieu est observée. Afin de surveiller l'évolution du milieu pendant une durée d'expérience prolongée, on effectue plusieurs prélèvements d'eau et l'on compare la concentration de la fluorescéine dans les différents niveaux du tank et à différents moments.



Comportement de la fluorescéine dans le tank en fonction temps

ANNEXE 4 : Rendement d'extraction de 22 pesticides (+atrazine d5) par SPE (OASIS HLB) pour la calibration des Chemcatcher.

molécules	rendement d'extraction OASIS HLB (R%) (n=4)	écart-type
Acétochlore	81,5	12,3
Alachlore	77,9	10,4
Atrazine	87,8	5,8
atrazine-d5	79,6	2,3
Azoxystrobine	79,9	7,7
Chlortoluron	89,1	11,1
DCPMU	92,6	7,4
DCPU	97,6	2,4
DEA	79,9	2,2
DET	95,3	10,3
DIA	79,9	2,5
Diuron	94,1	4,8
Flazasulfuron	70,1	6,9
Imidaclopride	75,3	7,4
Isoproturon	95,3	1,0
Linuron	84,9	4,3
Métalaxyle	90,1	8,3
Métolachlore	85,1	7,4
Oxadixyle	85,2	8,7
Penconazole	90,1	11,1
Propyzamide	83,2	5,9
Simazine	85,5	4,3
Terbutylazine	95,9	6,9

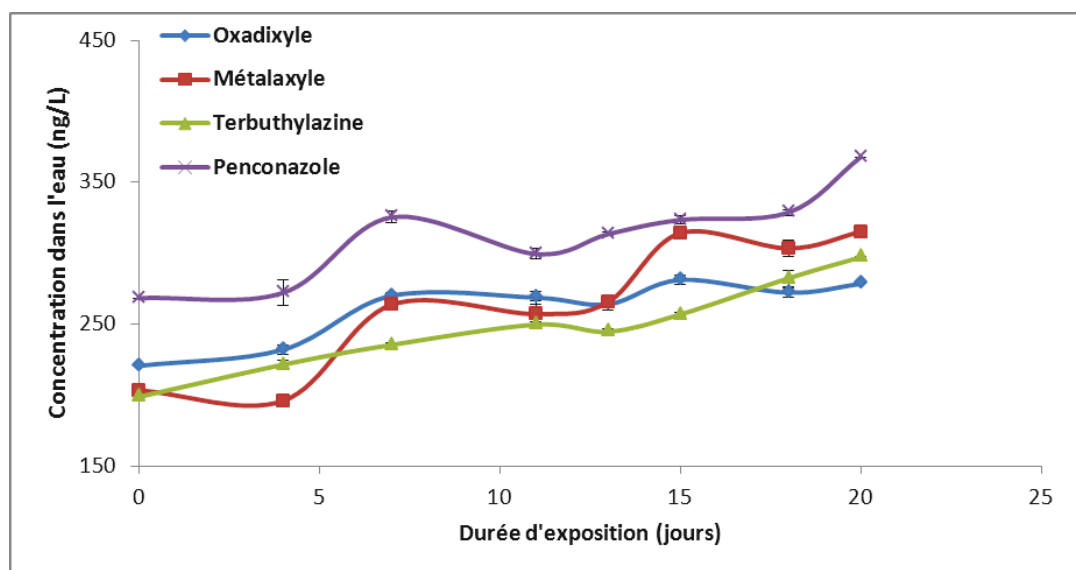
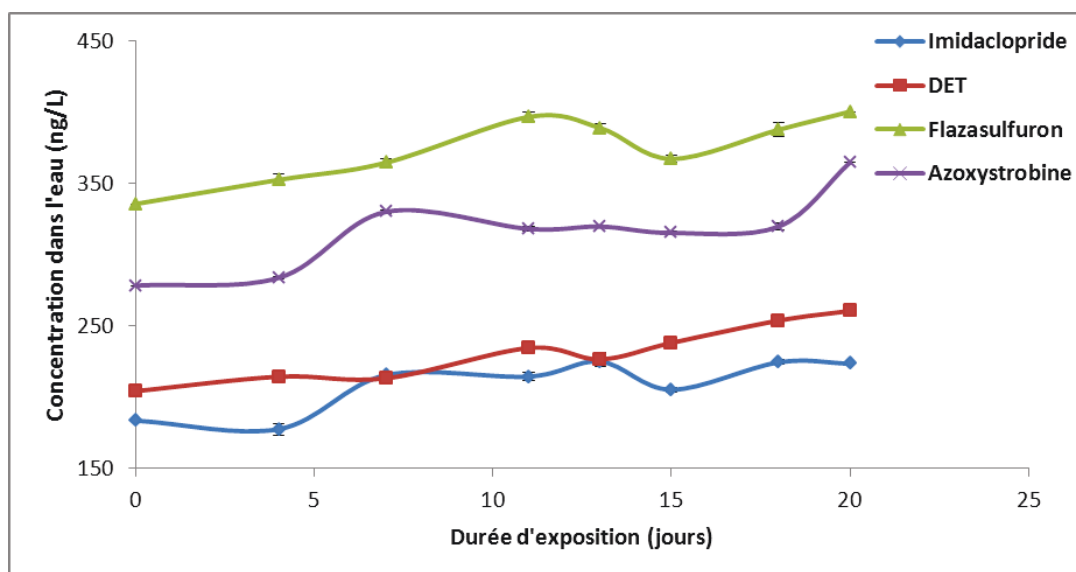
ANNEXE 5 : Rendement d'extraction de 60 pesticides par SPE (OASIS HLB) pour la calibration des POCIS en laboratoire.

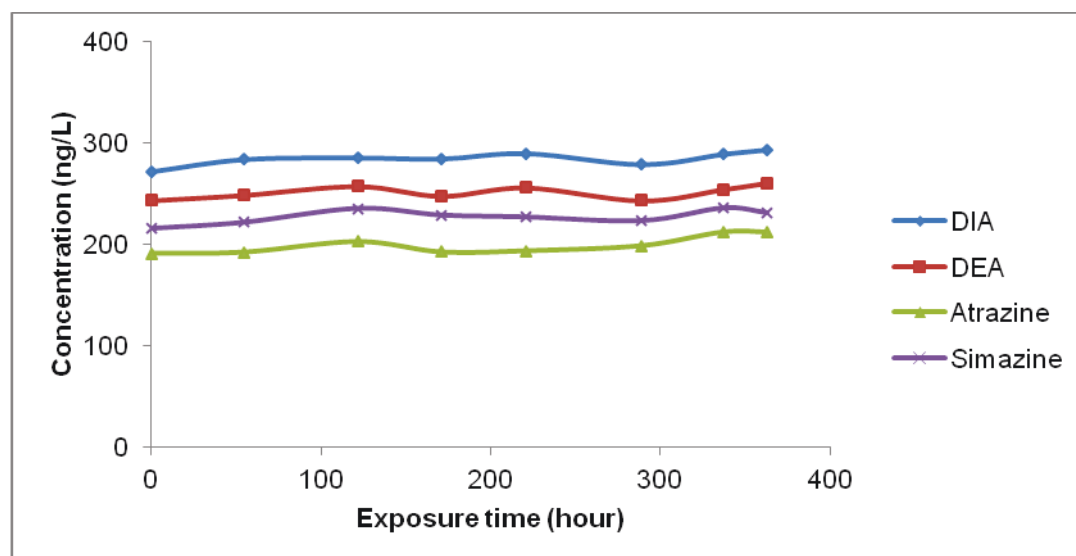
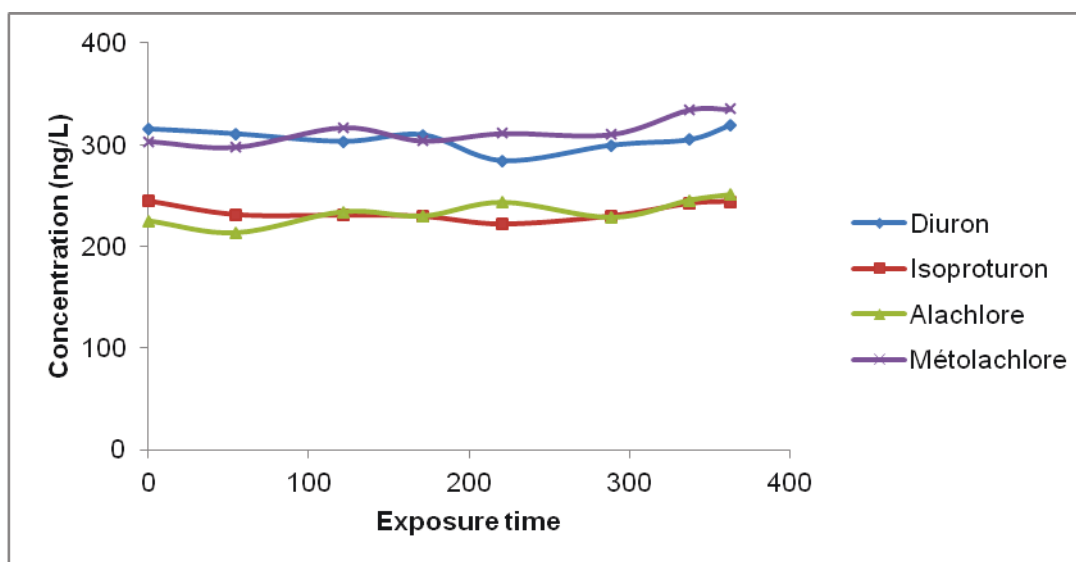
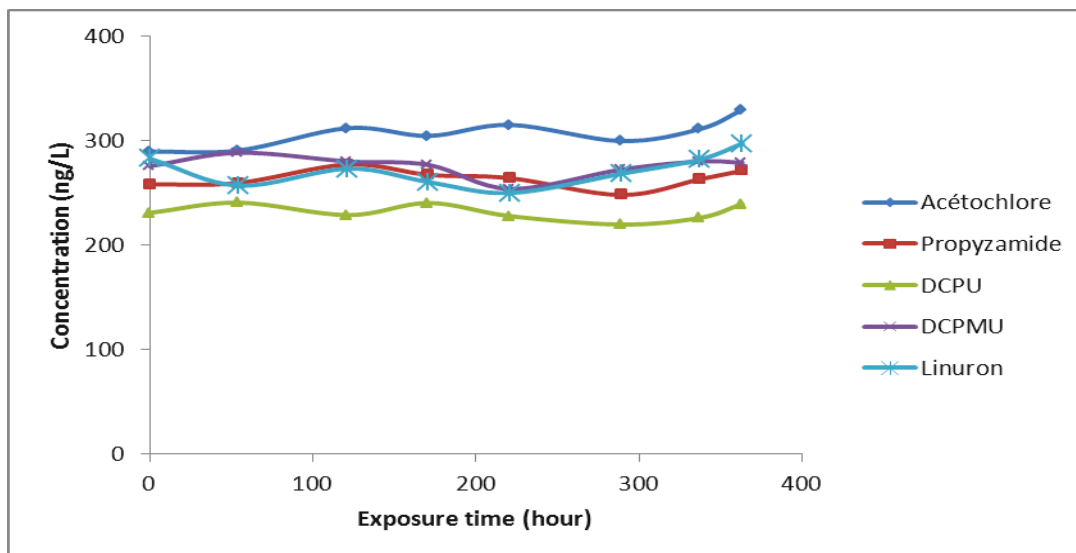
Molécules	Moyenne (n=5)	Ecart type
Acétochlore	78%	7%
Alachlore	90%	7%
Amétryne	85%	6%
Atrazine	85%	4%
Azaconazole	88%	7%
Azoxystobine	87%	13%
Bitertanol	83%	14%
Boscalide	100%	10%
Chloroxuron	82%	7%
Chlortoluron	87%	7%
Cyanazine	91%	7%
Cyproconazole	92%	6%
Cyprodinile	79%	5%
DEA	88%	4%
DET	79%	7%
Desmétryne	90%	9%
DIA	89%	7%
Difénoconazole	84%	8%
Diméthénamide	103%	7%
Diuron	84%	9%
Epoxiconazole	88%	7%
Fenpropimorphe	68%	10%
Flusilazole	93%	7%
Hexaconazole	94%	10%

Hexazinon	90%	5%
Imazalil	98%	16%
Imazaméthabenz méthyl	88%	5%
IPU-1CH3	73%	17%
IPU-2CH3	81%	14%
Isoproturon	82%	15%
Isoxabène	87%	6%
Linuron	75%	15%
Métalaxyle	93%	10%
Métamitro	87%	9%
Métazachlore	78%	5%
Metconazole	89%	10%
Méthabenzthiazuron	83%	6%
Métobromuron	91%	14%
Métolachlore	82%	9%
Métoxuron	89%	5%
Molécules	Moyenne (n=5)	Ecart type
Métribuzine	88%	6%
Monolinuron	85%	7%
Monuron	85%	5%
Napropamide	70%	26%
Néburon	83%	12%
Penconazole	87%	10%
Prochloraze	83%	6%
Prométryne	81%	10%
Propanile	84%	10%

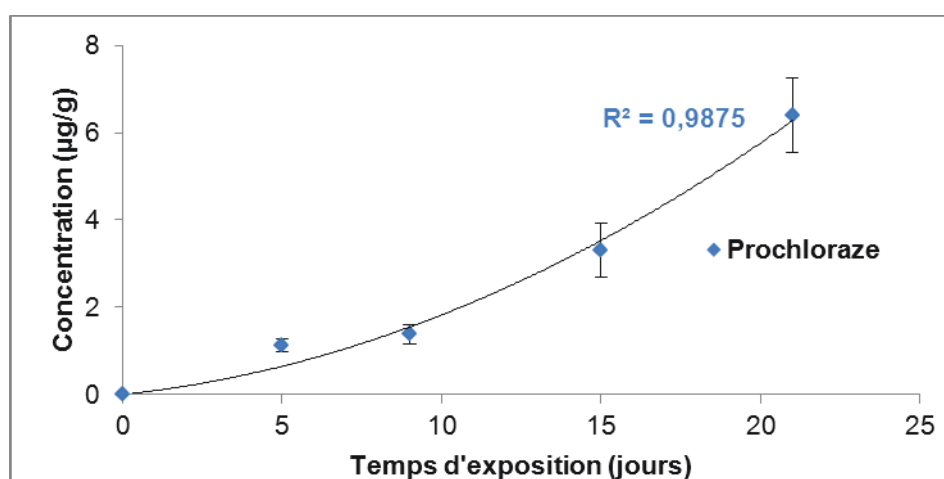
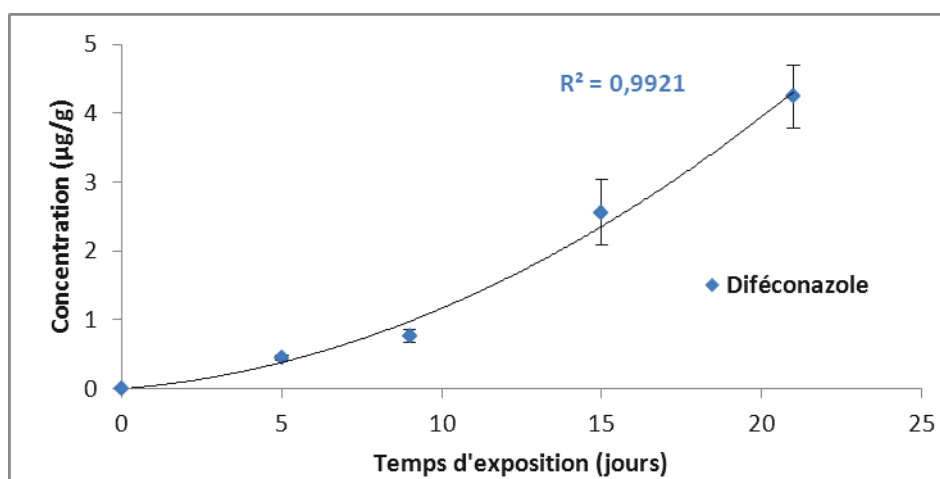
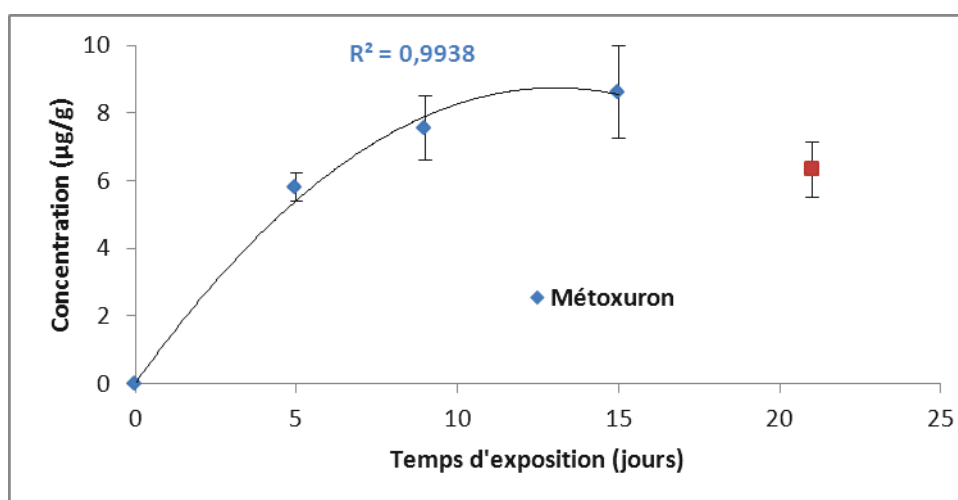
Propazine	86%	10%
Propiconazole	89%	7%
Propyzamide	85%	5%
Prosulfocarbe	75%	6%
Sébutylazine	96%	6%
Simazine	86%	7%
Tébuconazole	96%	9%
Terbuthylazine	90%	8%
Terbutryne	89%	7%
Tétraconazole	84%	11%
Trifloxystrobine	72%	5%

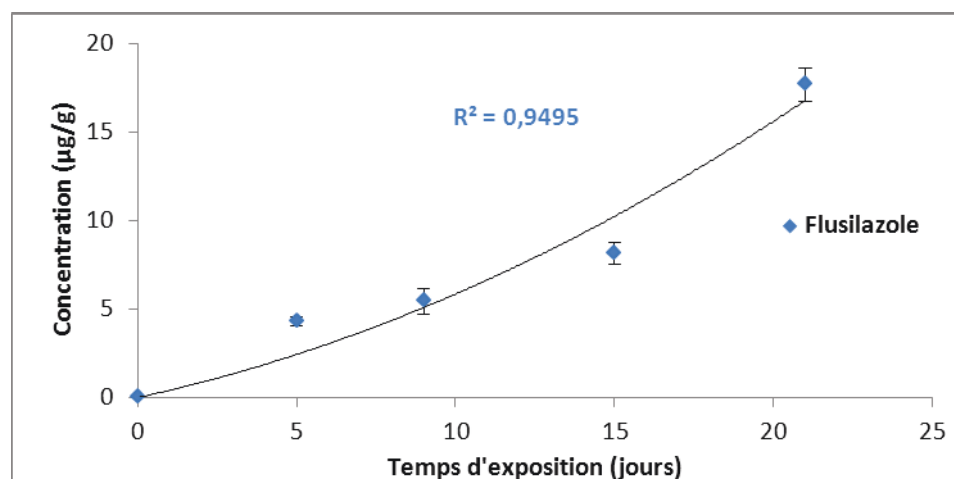
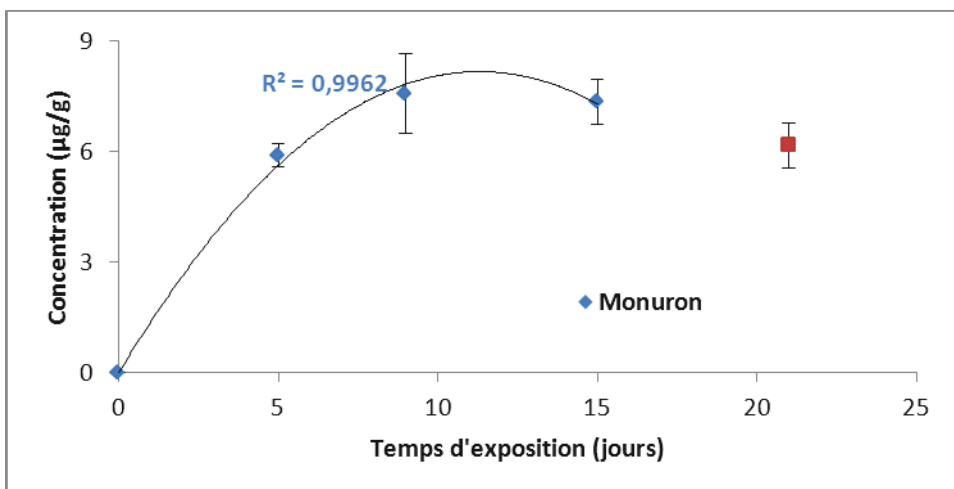
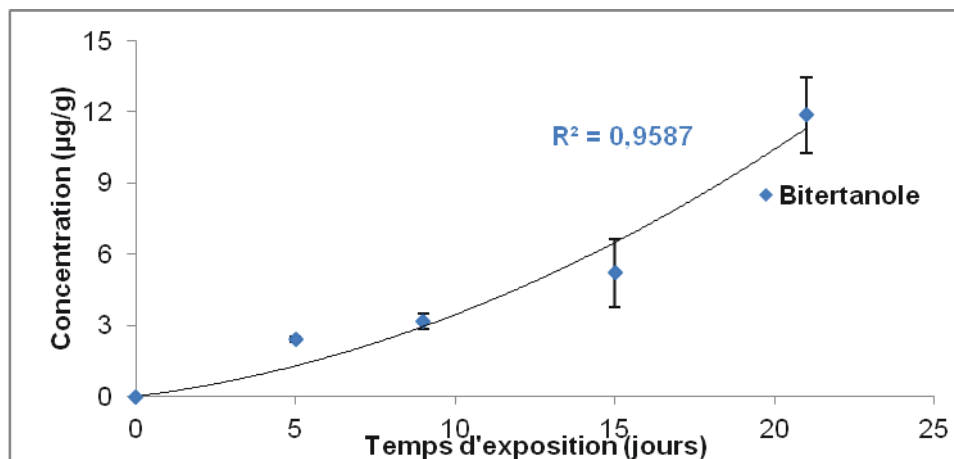
ANNEXE 6 : Stabilité des concentrations dans l'eau durant les expérimentations Chemcatcher dans le pilote.

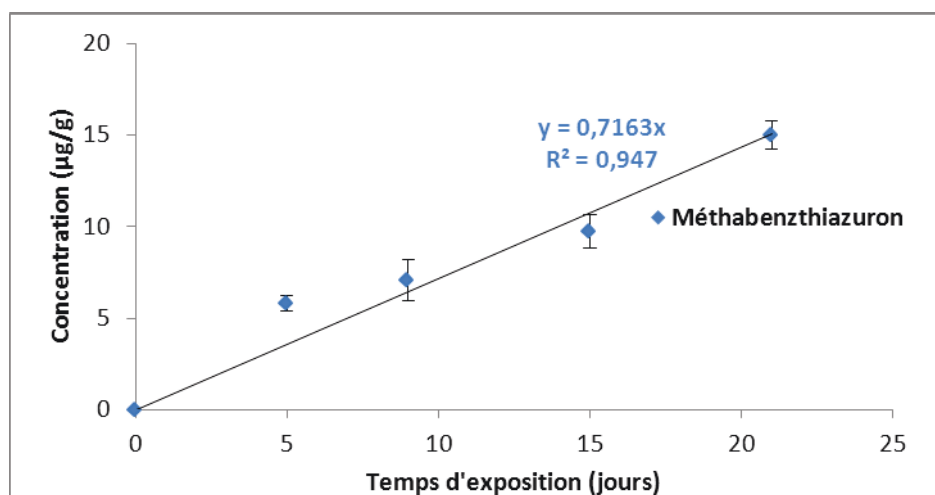
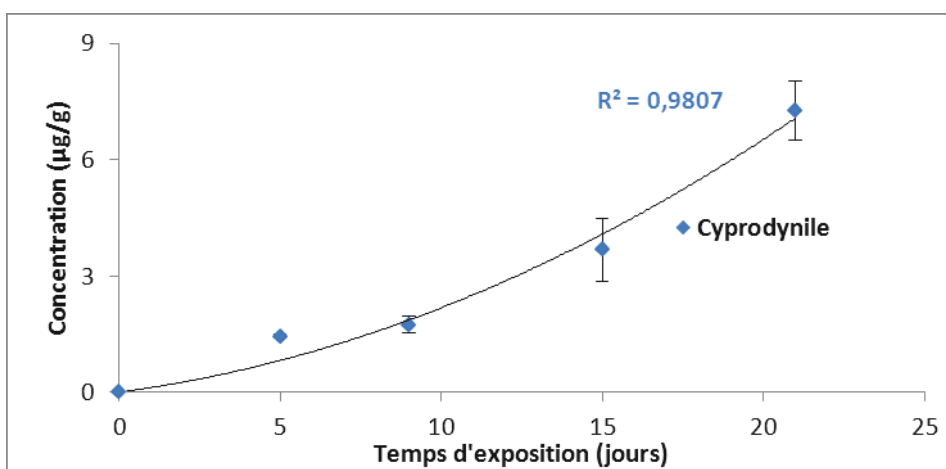
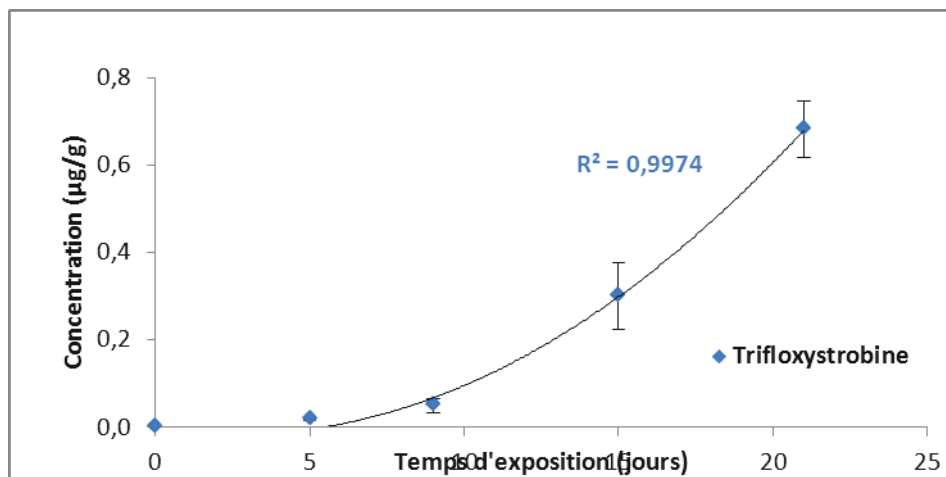


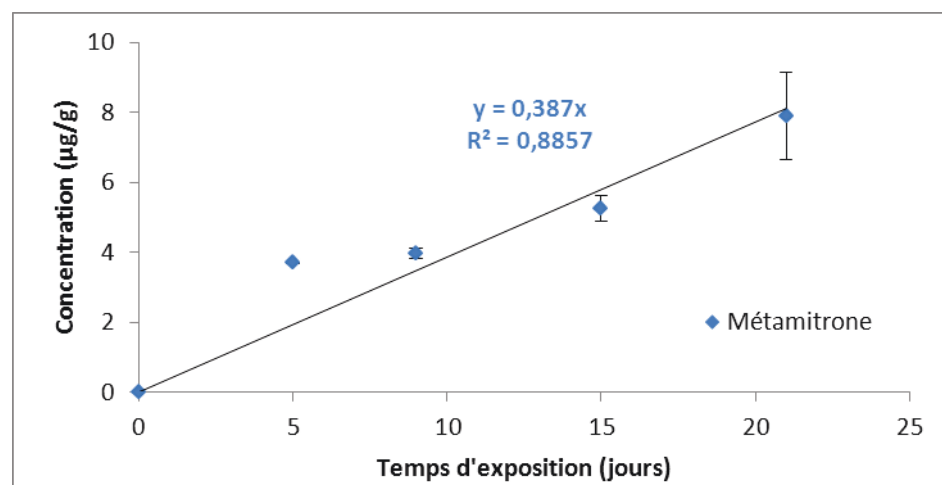
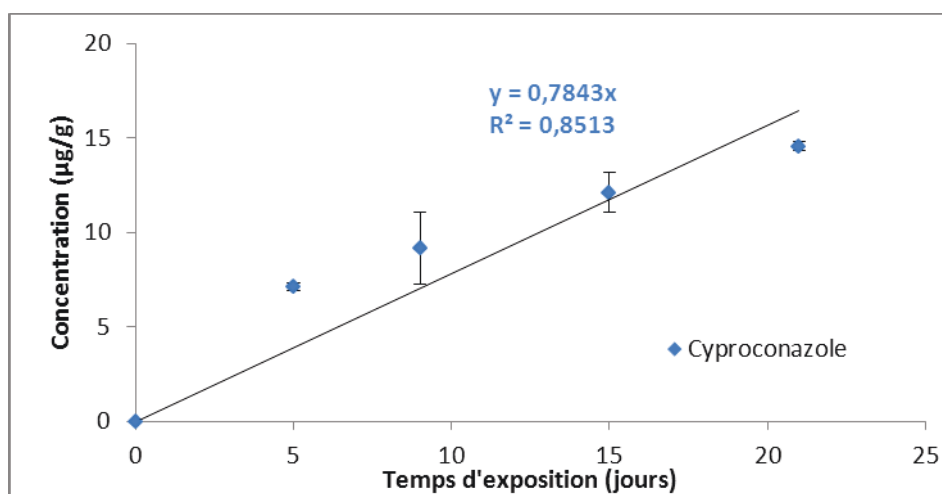
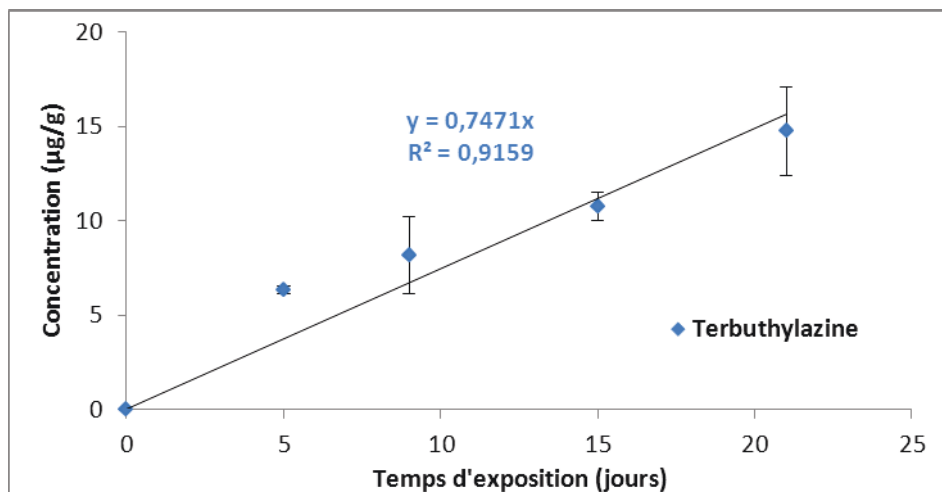


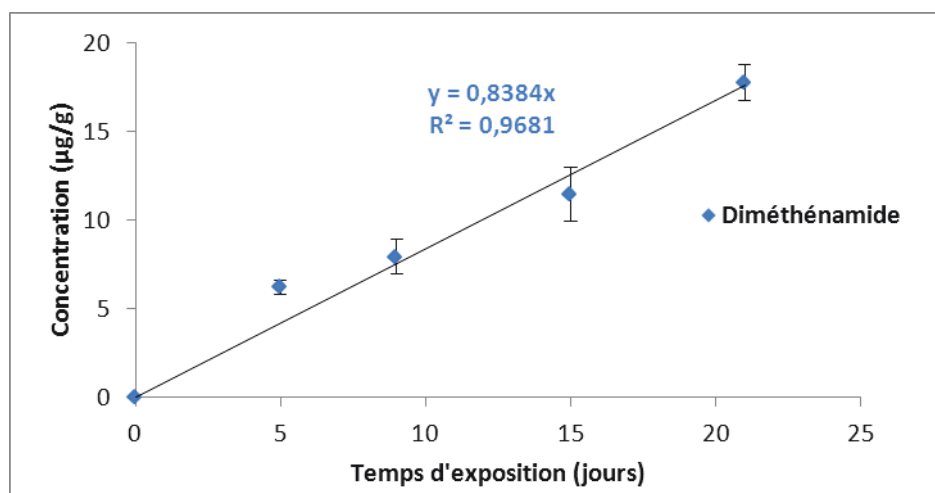
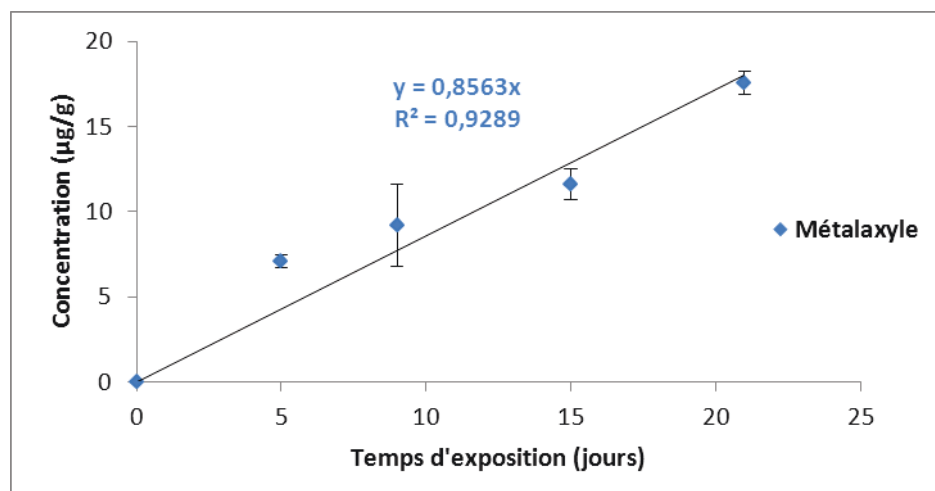
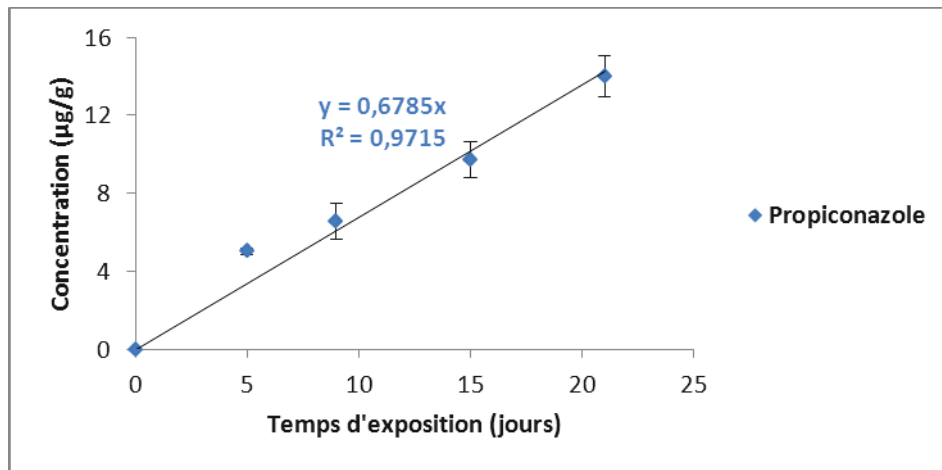
ANNEXE 7 : Cinétiques d'accumulations des pesticides dans le POCIS lors de la calibration des POCIS en laboratoire.

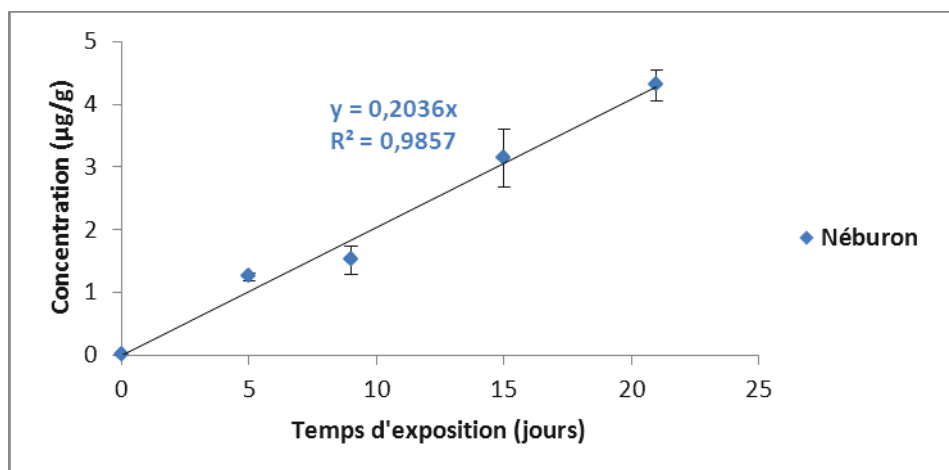
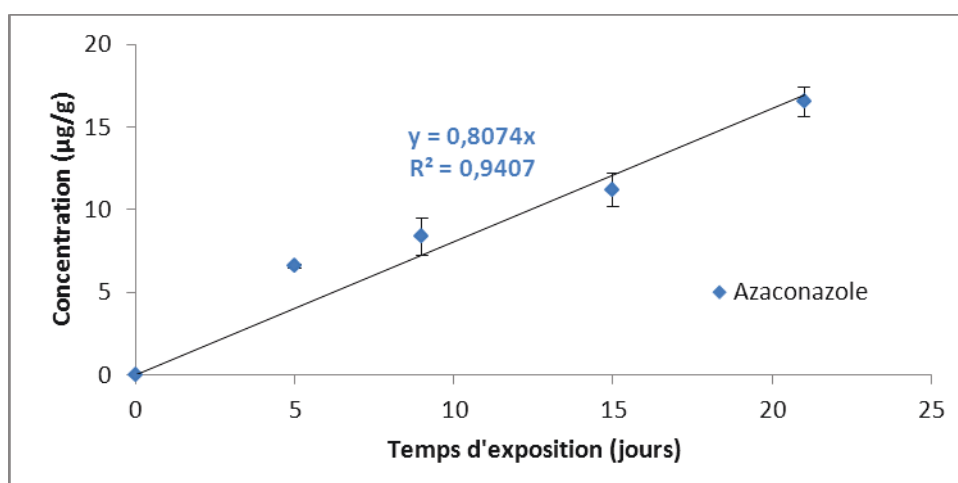
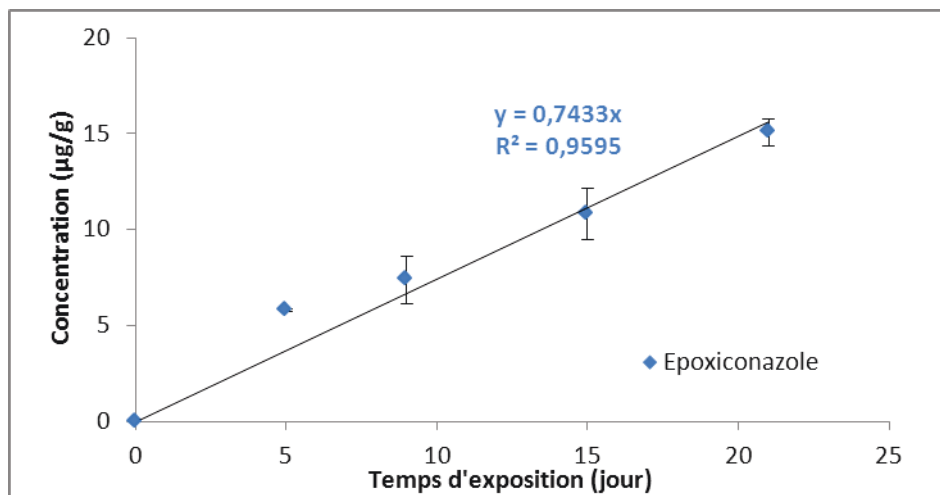


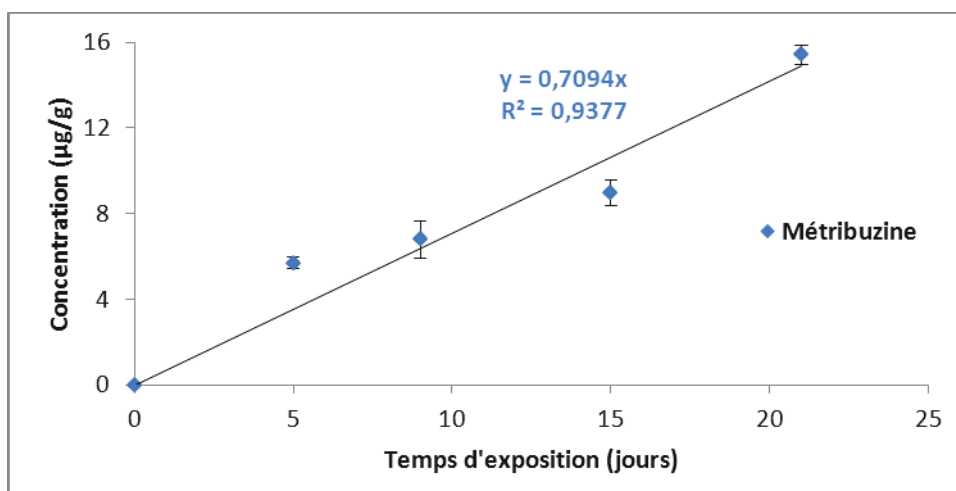
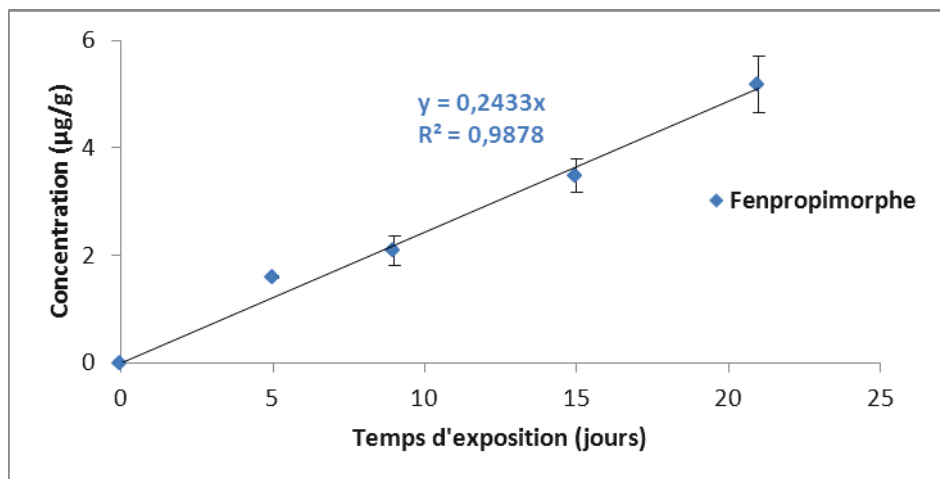




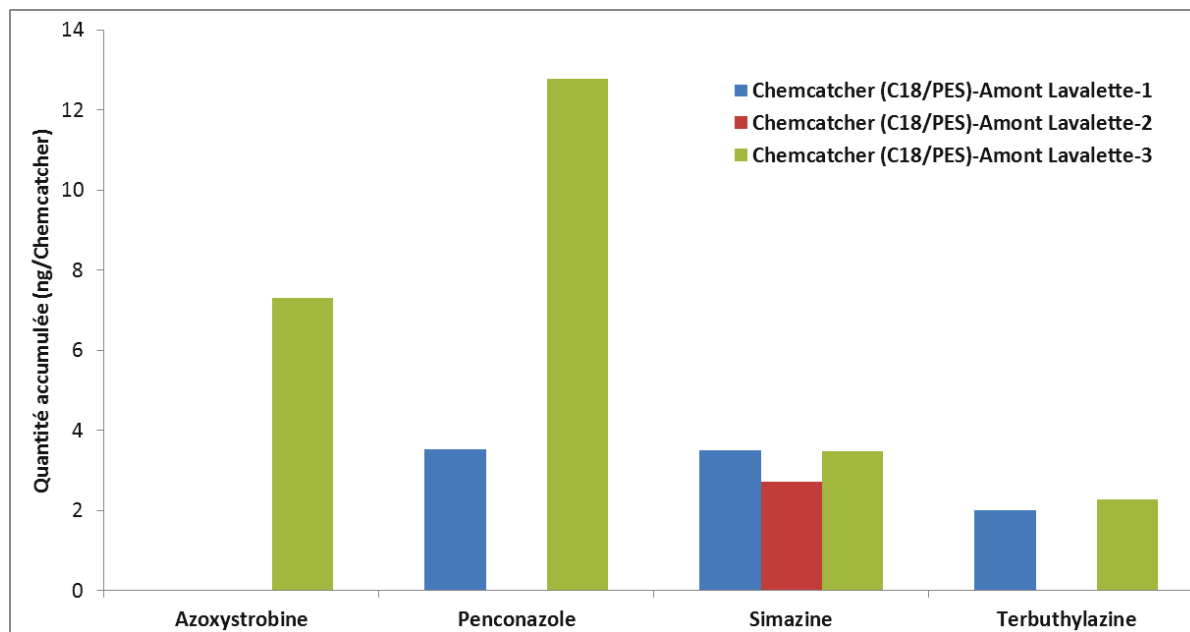




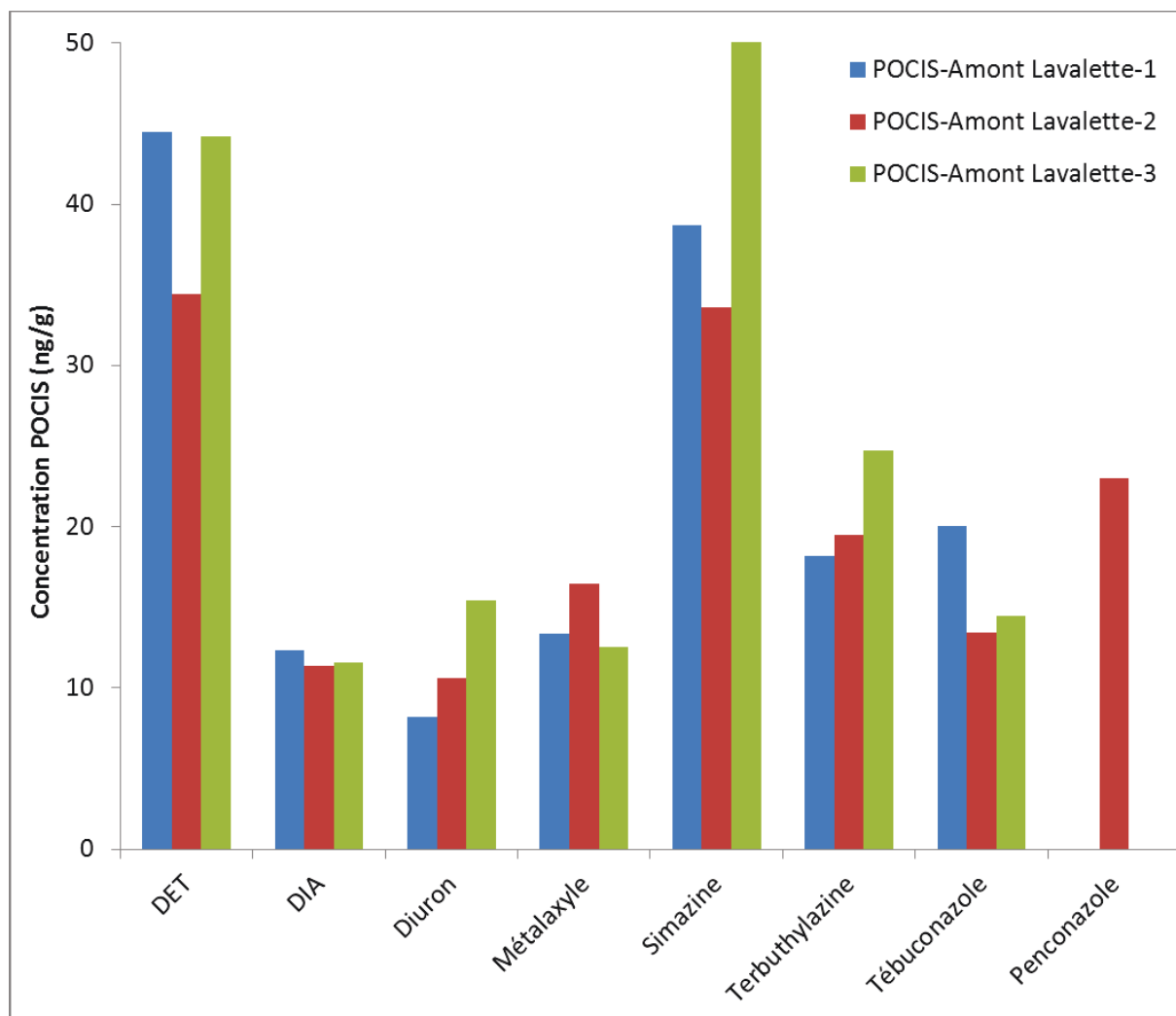




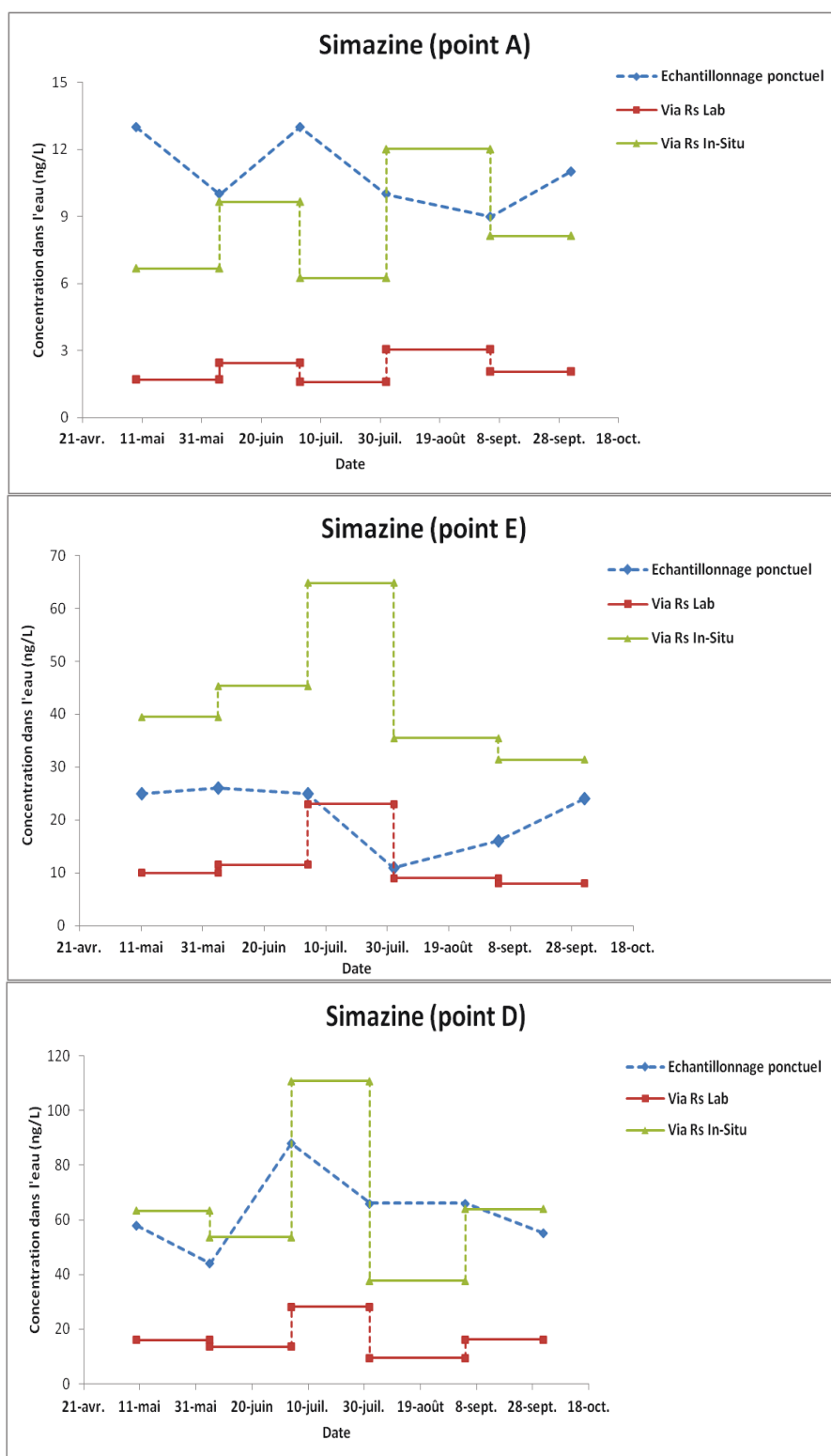
ANNEXE 8 : Accumulation des pesticides dans les Chemcatcher, site de Lavalette.

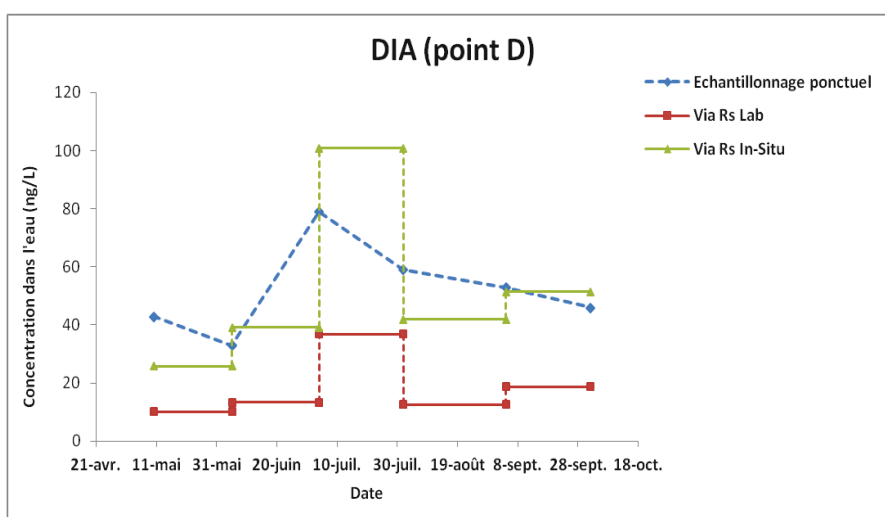
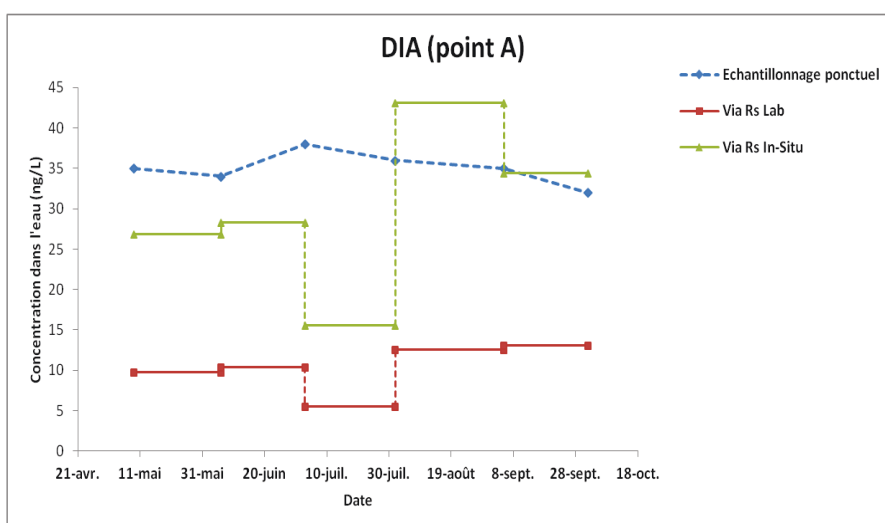
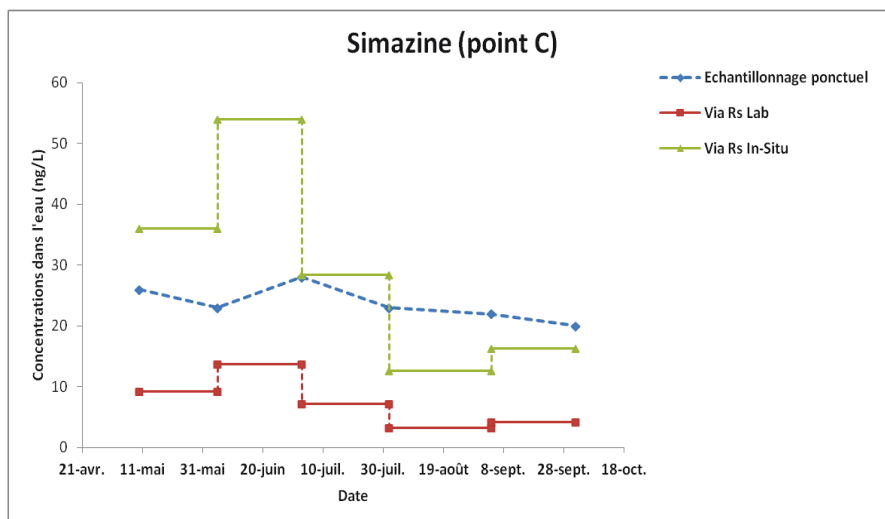


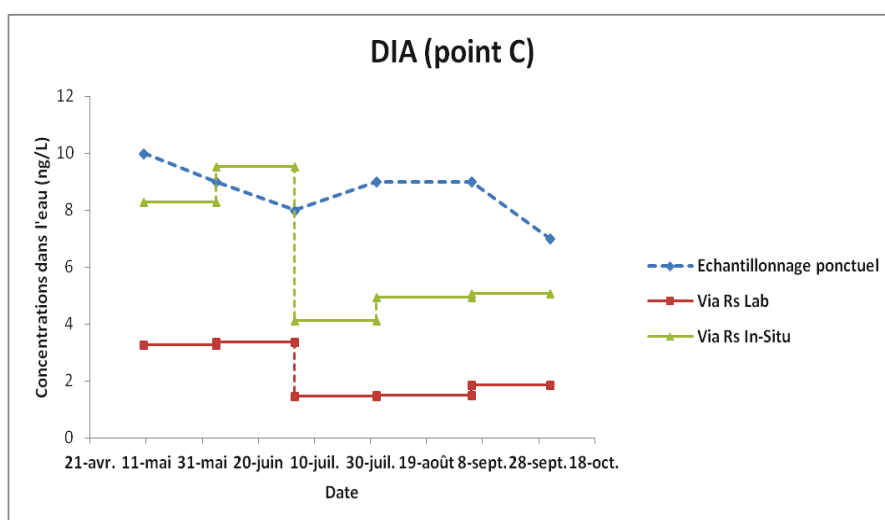
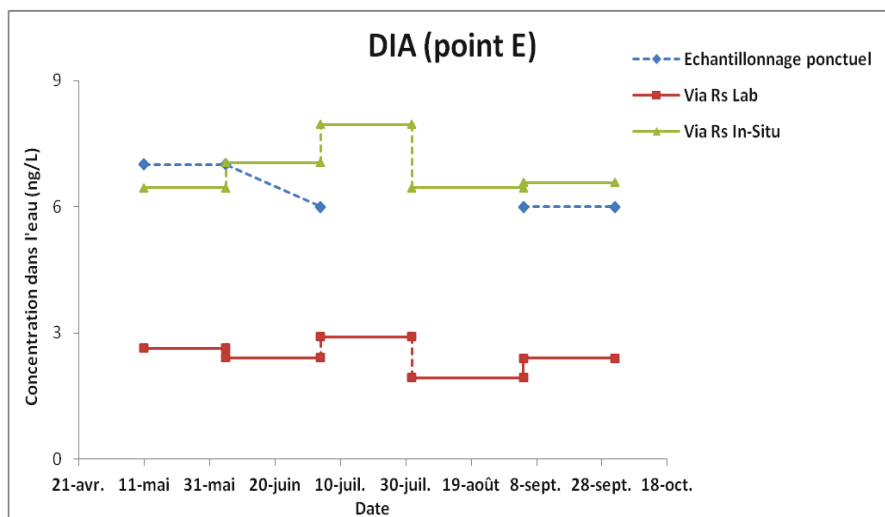
ANNEXE 9 : Accumulation des pesticides dans les POCIS, site de Lavalette.



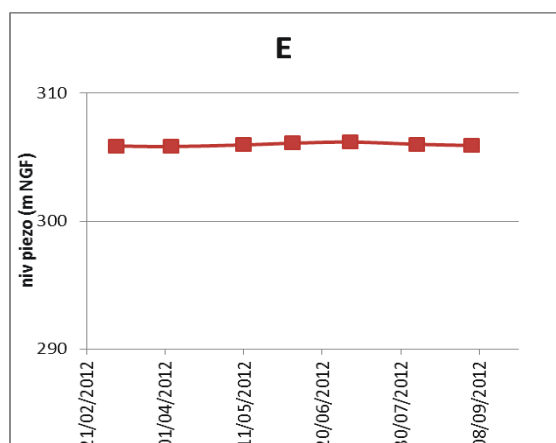
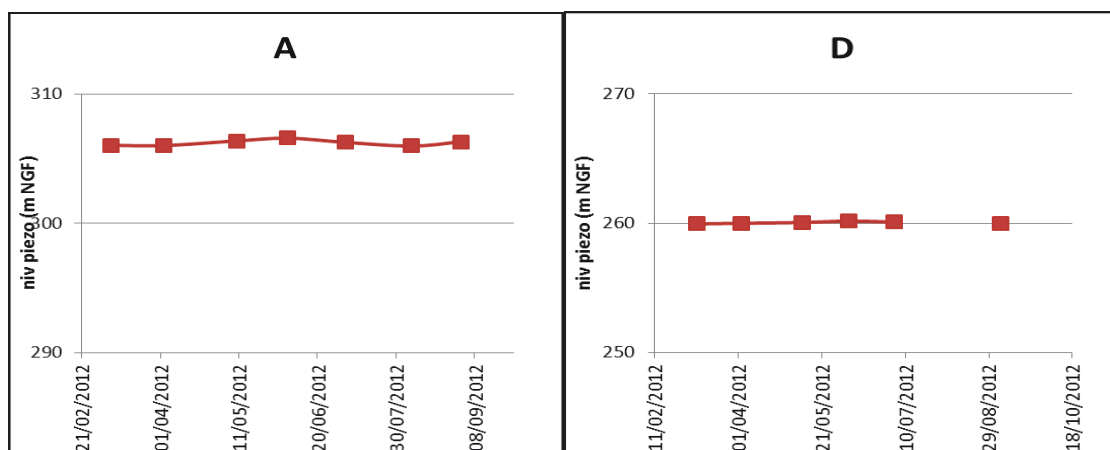
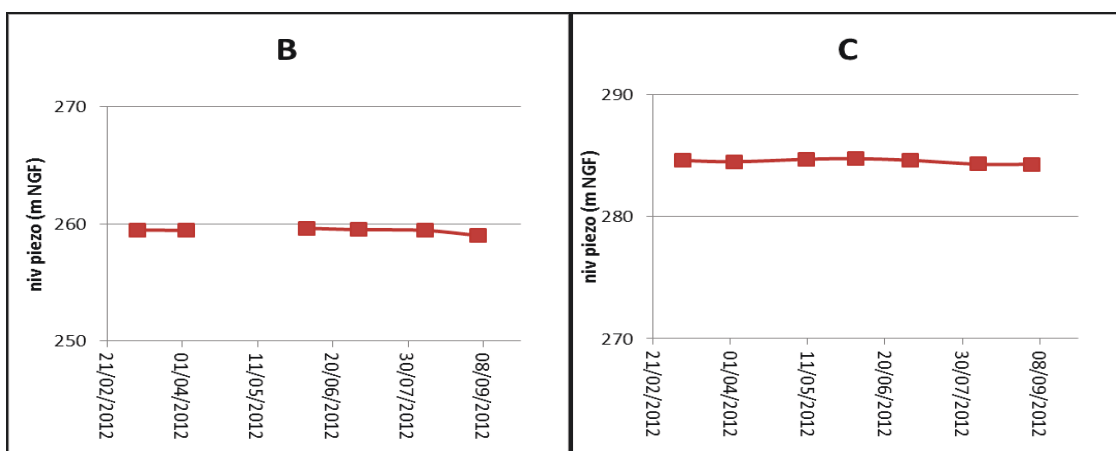
ANNEXE 10 : Comparaison des profils de concentrations mesurées et des C_{twa} pour la simazine aux points A, D, E et C pour la période de mai à septembre, sites de l'Ariège.







ANNEXE 11 : Niveaux piézométriques mesurés pendant les périodes d'exposition des POCIS.



PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

Sont présentées ici les deux publications scientifiques issues de ce travail de thèse déjà parues ou en cours d'évaluation

Polar organic chemical integrative sampler (POCIS) uptake rates for 17 polar pesticides and degradation products: laboratory calibration

Imtiaz Ibrahim · Anne Togola · Catherine Gonzalez

Received: 3 August 2012 / Accepted: 23 October 2012
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2012

Abstract Polar organic chemical integrative samplers (POCIS) are useful for monitoring a wide range of chemicals, including polar pesticides, in water bodies. However, few calibration data are available, which limits the use of these samplers for time-weighted average concentration measurements in an aquatic medium. This work deals with the laboratory calibration of the pharmaceutical configuration of a polar organic chemical integrative sampler (pharm-POCIS) for calculating the sampling rates of 17 polar pesticides ($1.15 \leq \log K_{ow} \leq 3.71$) commonly found in water. The experiment, conducted for 21 days in a continuous water flow-through exposure system, showed an integrative accumulation of all studied pesticides for 15 days. Three compounds (metolachlor, azoxystrobin, and terbutylazine) remained integrative for the 21-day experiment. The sampling rates measured ranged from 67.9 to 279 mL day⁻¹ and increased with the hydrophobicity of the pesticides until reaching a plateau where no significant variation in sampling rate is observed when increasing the hydrophobicity.

Keywords Laboratory calibration · Passive sampling · POCIS · Polar pesticides

Abbreviations

POCIS	Polar organic chemical integrative sampler
Pharm-POCIS	Pharmaceutical polar organic integrative sampler
Pest-POCIS	Pesticide polar organic chemical integrative sampler
TWA	Time weighted average
DEA	Desethylatrazine
DIA	Desisopropylatrazine
DET	Desethylterbutylazine
SPE	Solid phase extraction
PES	Polyethersulfone
UPLC	Ultra performance liquid chromatography
RSD	Relative standard deviation
MRM	Multiple reaction-monitoring mode

Responsible editor: Philippe Garrigues

I. Ibrahim · A. Togola (✉)
Laboratory Division,
Bureau de recherche géologiques et minières (BRGM),
3 avenue Claude Guillemin,
45100 Orléans, France
e-mail: a.togola@brgm.fr

I. Ibrahim
e-mail: i.imtiaz@mines-ales.fr

I. Ibrahim · C. Gonzalez
LGEI Center, Ecole des mines d'Alès (EMA),
6 Avenue de Clavieres,
30319 Alès, France

C. Gonzalez
e-mail: catherine.gonzalez@mines-ales.fr

Introduction

Over the past decades, many organic contaminants have been found in different aquatic environments. Among these pollutants, pesticides are mainly derived from agricultural activities (Schwarzenbach et al. 2006). Runoff over fields and infiltration caused by precipitation are the major causes of the presence of these agrochemicals in surface- and ground waters (Beltran et al. 1993). Pesticide pollution can be not only problematic for human health, considering drinking water, but also for aquatic organisms.

Continuous monitoring of pesticide concentrations in aquatic environments is necessary for assessing the water

quality (Liess et al. 1999), whereby sampling is a crucial step. The conventional methods of screening for aquatic pollutants rely on the analysis of grab samples, but these techniques generally do not provide appropriate information on variability of micro-pollutants concentration in water. Spot sampling provides only a snapshot of pollutant concentrations at the time of sampling and is often insufficient for detecting and quantifying trace levels of contaminants in water. In addition, the concentration of pollutants can fluctuate depending on environmental conditions, and frequent sampling is required to monitor contaminant levels. However, increasing the sampling frequency means taking a larger number of water samples, which is time consuming, laborious, and expensive.

In environmental analysis, the development and application of monitoring techniques based on passive sampling offer a new and alternative approach to monitoring programmes that rely on collecting spot samples. Passive sampling, in contrast to spot sampling, enables determination of the time-weighted average (TWA) concentration of water contaminants over long sampling periods, permits the detection of trace and ultra-trace contaminants by the *in situ* pre-concentration of pollutants, and finally offers significant handling, use and economic benefits compared with conventional grab-sampling techniques (Kot et al. 2000).

Various types of samplers exist with different design characteristics for the sampling of aquatic organic pollutants of different polarities. Among the passive samplers available, the most widely used for sampling polar organic pollutants are the Chemcatchers® (Kingston et al. 2000, Greenwood et al. 2007, Vrana et al. 2007) and polar organic chemical integrative samplers (POCIS). POCIS consists of a solid sequestration phase (sorbent) enclosed between two hydrophilic microporous polyethersulfone (PES) membranes (porosity 0.1 µm). The surface area of POCIS is 41 cm², and two configurations are commercially available: pharmaceutical-POCIS (pharm-POCIS) and pesticide-POCIS (pest-POCIS) (Alvarez et al. 2004).

The sorbent in POCIS samplers is usually based on polystyrene divinylbenzene combined with active carbon in the case of pest-POCIS, or Oasis™ HLB sorbent in pharm-POCIS. This sampler can retain a large range of polar organic pollutants from different classes of organic compounds, such as pesticides, non-ionic detergents, polar pharmaceuticals, or natural and synthetic hormones (Alvarez et al. 2004; MacLeod et al. 2007; Li et al. 2011; Pesce et al. 2011). Alvarez et al. (2004) reported that pharm-POCIS is more suitable for organic polar compounds with multiple functional groups, and Mazzella et al. (2007) mentioned that it is more convenient for the sampling of basic and neutral herbicides. There are some practical advantages in using pharm-POCIS for monitoring polar organic contaminants, including the use of less solvents than for recovering analytes from pest-POCIS (Li et al. 2011).

A detailed description of these tools and their respective applications is available in the literature (Alvarez 1999; Alvarez et al. 2004; Petty et al. 2004; MacLeod et al. 2007; Mazzella et al. 2007; Arditoglou and Voutsas 2008; Li et al. 2011; Pesce et al. 2011).

The POCIS approach has been used as a screening tool for determining the presence of possible sources and relative amounts of organic contaminants in surface water and wastewater. This approach allows the detection of new compounds such as pharmaceuticals, detergent identified as “emerging pollutants”, that cannot be detected by spot sampling, (Petty et al. 2004).

However, the use of POCIS as a quantitative tool for determining TWA concentrations requires calibration studies for the estimation of sampling rates of the targeted compounds. To date, POCIS sampling rates have been determined for only few pesticides (Mazzella et al. 2007; Togola and Budzinski 2007; Arditoglou and Voutsas 2008; Li et al. 2011). The theory of passive sampling was described earlier as well (Alvarez et al. 2004; Mazzella et al. 2007; Togola and Budzinski 2007).

The objective of this study was to determine the sampling rates of 17 polar pesticides (Table 1) by pharm-POCIS in a laboratory-calibration experiment, in order to use this sampler as a quantitative tool for TWA concentration measurements in different aquatic environments. The studied compounds were atrazine, simazine, desethylatrazine (DEA), desisopropylatrazine (DIA), desethylterbutylazine (DET), terbutylatrazine, diuron, isoproturon, chlortoluron, linuron, propylamide, alachlor, metolachlor, acetochlor, metalaxyl, penconazole, and azoxystrobin.

Material and methods

Chemicals and materials

All pesticides analytical standards (purity >98 %) were provided by Dr. Ehrenstorfer (CIL, Sainte Foy La Grande, France). Individual solutions of pesticides (500 mg L⁻¹) were prepared in acetonitrile and stored in the dark at -18 °C. Standard working mixtures of pesticides (3 mg L⁻¹) prepared in acetonitrile were used for the experiment. Deuterated labelled compounds, simazine-*d*10 (98 %) and atrazine-*d*5 (97.5 %) were obtained from Dr. Ehrenstorfer (see above) and were used for recovery control and analytical control, respectively. Acetonitrile and methanol (HPLC grade) were obtained from Fisher Chemical (Illkirch, France) and formic acid was from Avantor (Deventer, the Netherlands). Water used for experimental processes was generated by a Millipore direct-ultrapure water system with a specific resistance of 18.2 MΩ cm⁻¹. Oasis™ HLB extraction cartridges (500 mg, 60 µm) were purchased from Waters Corporation

Table 1 Physico-chemical properties of selected compounds

Compound	CAS ^a number	Type	Chemical class	Chemical formula	<i>M_w</i> ^b (g/mol)	Solubility (mg/L)	Log <i>K_{ow}</i> ^c	p <i>K_a</i>
Acetochlor	34256-82-1	Herbicide	Chloracetanilide	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.8	223.0	3.0	nd
Alachlor	15972-60-8	Herbicide	Chloracetanilide	C ₁₄ H ₂₀ ClNO ₂	269.8	240.0	3.5	nd
Atrazine	1912-24-9	Herbicide	Triazine	C ₈ H ₁₄ ClN ₃	215.7	34.7	2.7	1.7
Azoxystrobin	131860-33-8	Fungicide	Strobilurine	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₅	403.4	6.0	2.5	nd
Chlortoluron	15545-48-9	Herbicide	Phenylurea	C ₁₀ H ₁₃ ClN ₂ O	212.7	70.0	2.4	nd
DEA	6190-65-4	Herbicide	Triazine metabolite	C ₆ H ₁₀ ClN ₃	187.6	3,200.0	1.5	nd
DET	30125-63-4	Herbicide	Triazine metabolite	C ₇ H ₁₂ ClN ₃	201.7	327.1	2.3	nd
DIA	1007-28-9	Herbicide	Triazine metabolite	C ₅ H ₈ ClN ₃	173.6	670.0	1.2	nd
Diuron	330-54-1	Herbicide	Phenylurea	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O	233.1	42.0	2.7	nd
Isoproturon	34123-59-6	Herbicide	Phenylurea	C ₁₂ H ₁₈ N ₂ O	206.3	65.0	2.5	nd
Linuron	330-55-2	Herbicide	Urea	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂	249.1	75.0	3.2	nd
Metalaxyl	57837-19-1	Fungicide	Phenylamide	C ₁₅ H ₂₁ NO ₄	279.3	8,400.0	1.7	nd
Metolachlor	51218-45-2	Herbicide	Chloracetanilide	C ₁₅ H ₂₂ ClNO ₂	283.8	530.0	3.1	nd
Penconazole	66246-88-6	Fungicide	Triazole	C ₁₃ H ₁₅ Cl ₂ N ₃	284.2	73.0	3.7	1.5
Propyzamide	23950-58-5	Herbicide	Benzamide	C ₁₂ H ₁₁ Cl ₂ NO	256.1	15.0	3.4	nd
Simazine	122-34-9	Herbicide	Triazine	C ₇ H ₁₂ ClN ₃	201.7	6.2	2.2	1.6
Terbufthylazine	5915-41-3	Herbicide	Triazine	C ₉ H ₁₆ ClN ₃	229.7	8.5	3.2	2

Data from SRC physical properties database (<http://www.srcinc.com/what-we-do/databseforms.aspx?id=>)

^aChemical abstract service

^b*M_w* molecular weight

^c*K_{ow}* octanol–water partition coefficient

(Guyancourt, France). Exposmeter SA (Tavelsjö, Sweden) provided the pharmaceutical POCIS samplers. Empty polypropylene solid-phase extraction (SPE) tubes with polyethylene frits were purchased from Supelco (Saint-Quentin Fallavier, France). An HPLC pump (ProStar 220, Varian, Les Ulis, France) and a peristaltic pump (Labcraft) were used in the experimental set-up for supplying water. An Autotrace SPE workstation (Caliper Life Sciences, Villepinte, France) was used for the water-sample processing and a Visiprep SPE Manifold (Supelco) was used for POCIS processing.

Experiment design

The POCIS calibration experiment was conducted in a 100 L stainless steel tank filled with tap water (pH=8.3) initially fortified at 1.1 µg L⁻¹ of each target pesticide. The tank was designed to contain an inert Teflon carousel, connected to an electric motor with an adjustable rotation speed for simulating turbulent conditions in water. For determining the sampling rates, 12 pham-POCIS were initially immersed in the tank, attached to the carousel. To study the kinetic accumulation of pesticides in the POCIS, the samplers were successively removed from the tank in triplicate at set time intervals (5, 9, 15, and 21 days) and analysed to determine the amount of accumulated chemicals. In order to maintain the concentration of pesticides in

water constant, the tank was continuously supplied with tap water spiked with pesticides at 1.1 µg L⁻¹ with flow rate of 7 mL min⁻¹. The volume of methanol added in the tank for the initial supplementation was very low (less than 0.03 % of the total volume) and the volume of methanol added all along the experiment was estimated to 0.004 % and doesn't change significantly the DOC value. The monitoring of pesticide concentrations in the tank during the experiment was done by sampling 200 mL of water in triplicate from the outlet of the tank at each time the POCIS were removed. The water temperature and pH in the tank were monitored during the experimental period and remained stable with a mean of 21 °C (from 20.8 °C to 21.5 °C) for temperature and from 8.2 to 8.4 with a mean of 8.3 for pH. The carousel rotation speed was fixed at 10 rpm (0.115 ms⁻¹). Blank POCIS have been deployed during exposure in parallel, showing no contamination by targeted compounds during the experiment.

Sample treatment

After exposure, each POCIS was opened and the sorbent was recovered from the PES membranes with ultrapure water and transferred into a 1 mL empty SPE tube with a polyethylene frit and packed under vacuum by using the Visiprep SPE manifold. The sorbent was dried for 30 min

under vacuum. Prior to extraction, 75 μL of atrazine- d_5 (0.5 mg L^{-1}) was added during the sequestering phase. Pesticides were extracted by eluting under vacuum with 10 mL of acetonitrile. The eluate was evaporated under a gentle stream of nitrogen and the volume of the extract was reduced to 1 mL. After elution, the sorbent was dried at 40°C and weighted. All results were corrected by using the real mass of sorbent in each exposed sampler.

Water samples (200 mL) were extracted via SPE using the autotrace SPE workstation. The HLB cartridges were successively pre-conditioned with 5 mL acetonitrile, 5 mL methanol, and then 5 mL of ultrapure water at 5 mL min^{-1} . Prior to extraction, each sample was fortified with 125 ng of atrazine- d_5 . The samples were passed through the cartridges under vacuum at a flow rate of 10 mL min^{-1} . Before elution, the cartridges were dried under vacuum for 1 h. Analytes were recovered by eluting the cartridges with 8 mL of acetonitrile at a flow rate of 3 mL min^{-1} . The sample volume was reduced to 1.5 mL under a gentle stream of nitrogen and transferred to an autosampler vial.

All sample extracts were spiked before analysis with 50 μL of the deuterated internal standard simazine- d_{10} (2 mg L^{-1}).

Pesticide analyses

All POCIS and cartridges extracts were analysed by UPLC-MS/MS. Liquid chromatography separations were done in a Waters ACQUITY UPLC system (Waters, Guyancourt, France) using a $150 \text{ mm} \times 2.1 \text{ mm} \times 1.7 \mu\text{m}$ ACQUITY BEH C18 column. The mobile phase was composed of solvent A (0.05 % formic acid in water) and solvent B (0.05 % formic acid in acetonitrile) at a constant flow of 0.4 mL min^{-1} . The gradient was programmed to increase the amount of B from 0 to 100 % in 7.5 min, with stabilization at 100 % for 1.5 min before returning to the initial conditions (0 % B) in 0.3 min. These conditions were maintained for 15 min. Mass spectrometry detection was done with a Quattro Premier XE MS/MS (Waters, Guyancourt, France) fitted with an ESI interface and controlled by MassLynx software. Typical interface conditions were optimized for maximum intensity of the precursor ions as follows: nebulizer and desolvation (drying gas, N_2) flows were set at 650 and 150 L h^{-1} , respectively; source block and desolvation temperatures were 100 and 350°C , respectively. The ESI polarity ionization mode was set individually for each target compound. Argon was used as collision gas at a pressure of $3.7 \times 10^{-3} \text{ mBar}$. Mass spectra were performed in the multiple reaction-monitoring mode (MRM). The mass spectrum acquisition of each compound was done by recording two characteristic fragments: a transition one was used for quantitation and the other for confirmation.

Stability of pesticides in the aqueous phase

During the 21 days of the experiment, the aqueous concentration of pesticides in the tank was monitored at each time the POCIS were removed. If concentrations are kept relatively constant during laboratory calibration, the sampling rate for each pesticide can be calculated when accumulation in the sampler follows a linear pattern. The results showed a relatively constant chemical concentration ($\text{RSD}=3\text{--}12\%$) in the exposure tank throughout the experiment, with average concentrations ranging from 568 ng L^{-1} (penconazole) to 1337 ng L^{-1} (DIA) (Table 2). Average concentrations presented in Table 2 concern mean values calculated from water sampled in triplicate at the 5th, 9th, and 15th day of exposure (nine water samples) and used for calculations.

Sampling rate calculation

Accumulation of contaminants by passive samplers typically follows first-order kinetics, which includes an initial integrative phase, followed by curvilinear and equilibrium-partitioning phases. POCIS requires a relatively long sampling time before reaching equilibrium, and accumulation thus tends to remain for a long period after deployment in the integrative phase when analyte uptake is linear. In the linear region of POCIS uptake, the amount of a chemical accumulated in the sampler (M) is described by Eq. (1):

$$M = C_w R_a t \quad (1)$$

Table 2 Selected pesticides mean aqueous concentrations in the tank for 15 days experiment

compounds	Average concentration (RSD%) ($\mu\text{g L}^{-1}$) ($n=9$)
Acetochlor	0.843 (7)
Alachlor	0.790 (6)
Atrazine	0.880 (3)
Diuron	0.890 (12)
Linuron	1.020 (8)
Chlorotoluron	1.045 (8)
DEA	1.220 (4)
DET	0.971 (3)
DIA	1.337 (5)
Isoproturon	1.199 (7)
Metolachlor	0.964 (5)
Propyzamide	1.047 (6)
Simazine	0.918 (4)
Terbutylazine	0.973 (4)
Azoxystrobin	0.586 (7)
Metaxyl	0.658 (6)
Penconazole	0.568 (4)

where R_s is the sampling rate (in liters per day), C_w is the concentration of the compound in water (in nanograms per liter) and t the exposure time (in day).

The experimental data obtained from the laboratory calibration tests were used for calculating the sampling rates (R_s) of the target pesticides according to Eq. (1). To simplify the calculation of R_s , the regression line for each pesticide was fitted through the origin. A linear regression model with zero intercept was also used in other studies (Mazzella et al. 2007; Arditoglou and Voutsas 2008; Martínez Bueno et al. 2009). For each pesticide, the sampling rate was determined by dividing the slope of the linear regression curve by the mean aqueous concentration for the selected compounds during the first 15-day exposure.

The sampling rate of each compound was calculated by dividing the slope of the uptake curve plotted for 15 days exposure by the mean aqueous concentration of the corresponding compound computed for the similar exposure time, which corresponds to an average of 9 water samples. As the experience of analytes uptake by POCIS has been done in triplicate, the mean and standard deviation of R_s for each compound was calculated by taking in account the values obtained for the POCIS in triplicate.

Results and discussion

Pesticide uptake kinetics by POCIS

Characteristic pesticide uptake curves for the pharm-POCIS after an exposure of 5, 9, 15 and 21 days in the spiked tap water under water flow over the POCIS conditions are shown in Fig 1. The results showed that for most of the studied compounds, the uptake in POCIS follows a linear pattern until 15 days with an equilibrium state reached after a 21-day exposure. However, for three compounds (metalaxyl, azoxystrobin, terbuthylazine), the accumulation in POCIS remained linear for the whole 21-day experiment.

Determining sampling rates

The correlation coefficients of the linear regressions for most pesticides were acceptable, with values from 0.7924 (DEA) to 0.9706 (azoxystrobin) (Table 3). Pesticide sampling rates expressed in milliliters per gram per day and milliliters per day (computed for 200 mg of HLB sorbent phase) are given in Table 3. The calculated R_s values ranged from 67.9 to 279 mL day⁻¹ with RSD ≤ 17 %. The lowest sampling rate value was obtained for the most polar compound DIA ($\log K_{ow} = 1.2$), demonstrating that POCIS is less effective for sequestering this molecule. A similar result was observed by Mazzella et al. (2007) when calibrating pharm-

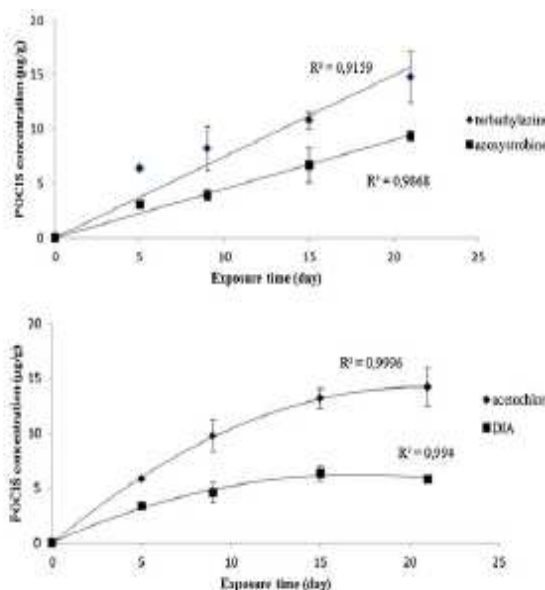


Fig 1 Some examples of pesticides uptake by POCIS over a period of 21 days exposure

POCIS in the laboratory. Penconazole showed the highest R_s value (279 mL day⁻¹).

Comparison of sampling rates

An overview of our sampling rates and those of previous studies is given in Table 4 concerning only experiments fitting with our own experiment in term of exposure conditions (water renewal and non-quiescent exposure). For several pesticides, the sampling rate values from our study were similar to those obtained by authors (Mazzella et al. 2007; Hernando et al. 2007; Lissalde et al. 2011) who used a similar experimental set-up for pharm-POCIS calibration as ours. The R_s values we obtained for terbuthylazine and linuron were 1.5 and 1.7 times lower, respectively, than those reported by Mazzella et al. (2007) and Lissalde et al. (2011) even if the results for the other compounds are very closed. This difference cannot be explained and those both results seem to be not reliable because of the important difference of sampling rate compared to the other compounds owing to the same chemical group (140 mL day for linuron instead of respectively 256.7 and 236.5 for diuron and isoproturon). Our sampling rates were of the same order of magnitude as those obtained by Thomatou et al. (2011), even though these authors used a pest-POCIS in a stirred-renewal exposure design for a calibration experiment using natural lake water. Sampling-rate values for diuron from other studies were systematically below our values: 3 times lower for Martínez Bueno et al. (2009) and 5.7 times lower for Álvarez et al. (2004), respectively. The experimental set-ups used by these authors use a static system stirred by a magnetic bar, but their salinity values were quite different.

Table 3 Sampling rates of pesticides determined in the flow-through experiment

Compounds	$\log K_{ow}$	R_s (mL day ⁻¹ g ⁻¹) (n=3)	R_s (mL day ⁻¹) (n=3)	RSD (%)	Correlation coefficient (r^2)
DIA	1.2	339.4	67.9	12	0.9221
DEA	1.5	664.7	132.9	14	0.7924
Simazine	2.2	1088.6	217.7	15	0.8377
DET	2.3	1268.5	253.7	14	0.8404
Atrazine	2.7	1269.1	253.8	14	0.8588
Terbutylazine	3.2	816.3	163.3	14	0.8726
Acetochlor	3.0	1115.7	223.1	9	0.9599
Metolachlor	3.1	1341.0	268.2	14	0.8655
Alachlor	3.5	1277.7	255.5	12	0.8572
Chlortoluron	2.4	1257.4	251.5	12	0.8760
Isoproturon	2.5	1182.5	236.5	14	0.8378
Diuron	2.7	1283.7	256.7	17	0.8092
Linuron	3.2	702.5	140.5	14	0.9231
Metalaxyl	1.7	1321	264.2	15	0.8497
Azoxystrobin	2.5	768.8	153.8	14	0.9706
Propyzamide	3.4	973.9	194.8	15	0.9038
Penconazole	3.7	1394.8	279.0	8	0.9429

It is thus clear that great disparities exist between the methods used for calibrating POCIS. Detailed descriptions of experimental parameters and R_s comparisons during POCIS calibrations for several pesticides and other chemicals are given by Munaron et al. (2011) and Morin et al. (2012). For the pesticides, R_s values are comparable to the present study and the observed differences can be explained by considering the different parameters, such as the

experimental set-up for calibration (such as water renewal), water-temperature, and turbulence conditions that affect the sampling rate, the POCIS configuration and the value of its surface area-sorbent-phase ratio. Large differences between the experimental conditions used may lead to large variations in R_s values. As described by Morin et al. (2012), there are a lot of studies in which all the needed information (speed of rotation, water temperature, calibration methods)

Table 4 Comparison of our sampling rates (R_s in mL day⁻¹) and previous studies using water renewal conditions

Compounds	This study	(Mazzella et al. 2007)	(Lissalde et al. 2011)	(Hernando et al. 2007)	(Thomastou et al. 2011)	(Martinez Bueno et al. 2009)	(Alvarez et al. 2007a)
Experimental set-up	Tank rotary exposure system	Direct flow on POCIS	Direct flow on POCIS	Direct flow on POCIS	Beaker under stirring conditions	Beaker under stirring conditions	Beaker under stirring conditions
Type of water and sampler	Tap water pharm-POCIS	Tap water pharm-POCIS	Tap water pharm-POCIS	Sea water pharm-POCIS	Lake water pest-POCIS	Sea water pharm-POCIS	not specified pest-POCIS
Atrazine	253.8	239	228	192	245	214	—
DEA	132.9	121.5	173	146	162	—	—
DET	253.7	205	213	—	—	—	—
Simazine	217.7	210.3	199	239	178	223	—
DIA	67.9	63.6	176	—	—	—	—
Acetochlor	223.1	225.2	241	—	—	—	—
Diuron	256.7	247.3	199	256	—	86	45
Isoproturon	236.5	217.6	167	—	—	—	86
Alachlor	255.5	—	205	247	230	—	—
Metolachlor	268.2	—	182	232	230	—	—
Azoxystrobin	153.8	—	179	—	—	—	—
Propyzamide	194.8	—	—	—	—	—	—
Terbutylazine	163.3	250.7	238	—	—	—	—
Linuron	140.5	235.9	204	—	—	—	—

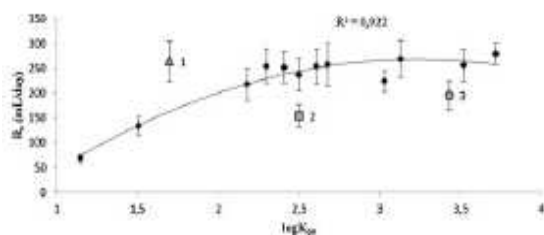


Fig 2 Relationship between sampling rates (R_s) and $\log K_{ow}$. Metalaxyl (1), azoxystrobin (2), and propyzamide (3)

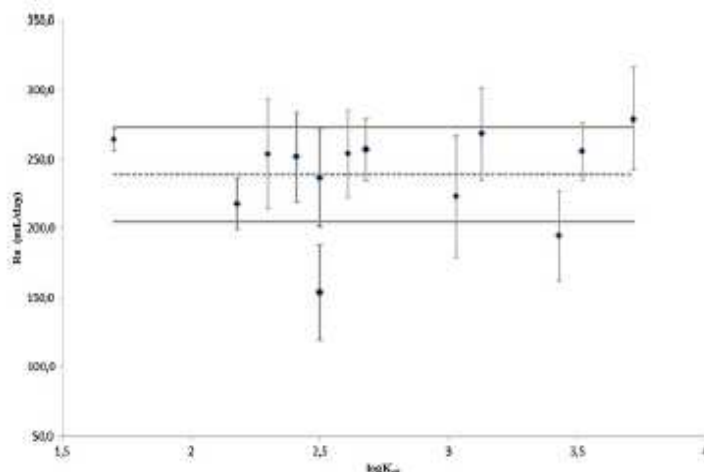
are not clearly expressed. These discrepancies highlight the need for standardized POCIS manufacture and calibration procedures in order to compare and use R_s data obtained in the different studies. A first EN-ISO document (EN-ISO 2011) is already available, but this document gives a general guidance and could not constitute a basis for use as a standard. It should be implemented by definitions of exposure conditions that need to be respected or explicated to enhance reliability of obtained data.

Relationship between sampling rates and physical-chemical properties

A non-linear regression was performed for sampling rates determined from the calibration experiments, using a second-order polynomial function of $\log K_{ow}$ ($Y = -44.701 X^2 + 289.14 X - 199.69$; $r^2 = 0.9221$) (Fig. 2). To obtain a better correlation, the R_s values of metalaxyl, propyzamide and azoxystrobin were not plotted, even though their mean R_s values are included in the graph. The quadratic curve shows an increase of the sampling rates with the hydrophobicity ($\log K_{ow}$), reaching a plateau for compounds with $\log K_{ow}$ ranging from 1.15 to 3.7. Mazzella et al. (2007) and Thomatou et al. (2011) when calibrating POCIS for polar pesticides established a similar relationship. Arditoglou and

Voutsas (2008) when working with steroid and phenolic compounds found no clear correlation, but they showed a similarity in sampling-rate values across a range of hydrophobic molecules. The observed plateau from our study, which describes a similarity of POCIS uptake over a range of hydrophobicity ($\log K_{ow}$, 1.7–3.7), was also reported for pesticides on polar Chemcatchers® (Shaw et al. 2009) for the uptake by the RPS-SDB sorbent phase for the compounds studied ($\log K_{ow}$, 1.78–4.0). According to Alvarez et al. (2007b), POCIS are able to accumulate compounds with $\log K_{ow} < 3$. The selected pesticides in this work have $\log K_{ow}$ values that range from 1.15 (DIA) to 3.72 (penconazole). For all compounds studied except DIA, we obtained sampling rates of over 100 mL day^{-1} . The sampling rates generated by Arditoglou and Voutsas (2008) when working with steroid and phenolic compounds ($\log K_{ow}$, 2.81–4.67) ranged from 90 to 221 mL day^{-1} ; their experimental data suggest that POCIS can be used even with compounds whose $\log K_{ow}$ is over 4. The limits of POCIS performance and sampling efficiency should be defined by considering compounds from the same chemical groups. Figure 3 focuses on the range of compound sampling rates on the plateau of the curve described above (Fig. 2). The mean sampling rate calculated for the 13 compounds is 239 mL day^{-1} with a relative standard deviation of 14 %. Considering that the determination of average concentrations by passive sampling with an RSD of 20 % in environmental measurements is acceptable, the main idea could be to use a unique sampling rate value for calculating the TWA concentration of any pesticide in the aquatic environment whose polarity falls in the $\log K_{ow}$ interval determined above. In order to further develop this point, other experiments are needed with a large number of compounds belonging to different chemical classes and with a wide range of polarity values. R_s variability for molecules falling in the proposed $\log K_{ow}$ interval is much lower than the R_s variability for various conditions of temperature and agitation. The

Fig 3 Average sampling rate of POCIS for pesticides whose polarity varies from 1.7 to 3.7. Discontinuous line of the figure represents the mean R_s value. Continuous lines represent the 20 % of RSD calculated from the 13 R_s values



demonstration is highlighted by the result presented in Fig. 3. It is also possible to consider an "average global" R_s for all compound owing to the $\log K_{ow}$ intervals and to focus the research on developing correction of lab- R_s to fit with environmental conditions. Different ways could be investigated: use of PRC compounds (Mazzella et al. 2007), use of passive flow monitor (O'Brien et al. 2012) already applied for semi-permeable membrane device and polydimethyl siloxane passive samplers and which could be useful for POCIS. It will be more interesting to focus the research on developing correction of lab- R_s to fit with environmental conditions with a validation by in situ calibrations.

Conclusions

The quantitative use of POCIS requires suitable sampling-rate values for each compound of interest. Very few sampling-rate data are available for estimating ambient contaminant concentrations from analyte levels in exposed POCIS.

A laboratory experiment based on a flow-through exposure system was designed and implemented for the calibration of POCIS (pharmaceutical configuration), and the sampling rates of 17 polar pesticides were determined. The calibration revealed integrative uptakes of the target pesticides for 15 and 21 days. The obtained sampling rates ranged from 67.9 to 279 mL day⁻¹ and demonstrated the effectiveness of POCIS for achieving a lower quantification limit for the selected compounds, compared to standard active-sampling methods. For an exposure duration of 15 days, we have the equivalence of a 1 to 4 L grab water sample, depending on the targeted compounds.

The calibration results obtained showed a similar POCIS sampling capacity for several compounds belonging to different chemical classes, with a $\log K_{ow}$ ranging from 1.7 to 3.7. The use of an average laboratory- R_s could be considered for determining the TWA concentration in water for a given compound, whose polarity falls within a defined interval with other compounds that have similar sampling-rate values. This Lab- R_s need to be improved and corrected (by PRC or passive flow monitor) to fit better with realistic environmental conditions.

Acknowledgments The authors would like to thank C. Coureau for her valuable assistance in laboratory analyses and M. Klevers for his precious help for the english text correction. We also thank the Carnot institute (BRGM) and the engineering school of Alès (EMA) for financial support of this study, which is a part of a PhD research.

References

Alvarez DA (1999) Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. Missouri-Columbia, Columbia, 160pp

- Alvarez DA, Petty JD, Huckins JN, Jones-Lepp TL, Getting DT, Goddard JP, Manahan SE (2004) Development of a passive, in situ, integrative sampler for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments. *Environ Toxicol and Chem* 23:1640–1648
- Alvarez DA, Huckins JN, Petty JD, Jones-Lepp T, Stuer-Lauridsen F, Getting DT, Goddard JP, Gravel A (2007a) Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). In: Greenwood R, Mills GA, Vrana B (eds), *Comprehensive analytical chemistry. Passive sampling techniques in environmental monitoring*. Elsevier, pp. 171–197
- Alvarez DA, Huckins JN, Petty JD, Jones-Lepp T, Stuer-Lauridsen F, Getting DT, Goddard JP, Gravel A (2007b) Chapter 8 Tool for monitoring hydrophilic contaminants in water: polar organic chemical integrative sampler (POCIS). In: Greenwood R, Mills GA, Vrana B (eds), *Passive sampling techniques in environmental monitoring. Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier, pp. 171
- Arditsoglou A, Voutsas D (2008) Passive sampling of selected endocrine disrupting compounds using polar organic chemical integrative samplers. *Environ Pollut* 156:316–324
- Beltran J, Lopez FJ, Hernandez F (1993) Solid-phase extraction of pesticide residues from ground water: comparison between extraction cartridges and extraction discs. *Anal Chim Acta* 283:297–303
- Greenwood R, Mills GA, Vrana B (2007) Passive sampling techniques in environmental monitoring. *Comprehensive analytical chemistry*. Elsevier
- Hernando M.D, Lambropoulou D, Konstantinou I, Bueno MMJ, Gabrieldes D, Alba FAR, Albanis T (2007) Passive sampling techniques for monitoring organic contaminants in aquaculture environment. *Proceedings of the 10th International Conference on Environmental Science and Technology, Kos Island, Greece, 5–7 September 2007*
- ISO 5667-23:2011 Water quality—Sampling—Part 23: Guidance on passive sampling in surface waters, 23p
- Kingston JK, Greenwood R, Mills GA, Morrison GM, Persson LB (2000) Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments. *J Environ Monit* 2:487–495
- Kot A, Zabiegala B, Namienik J (2000) Passive sampling for long-term monitoring of organic pollutants in water. *Trend Anal Chem* 19:446–459
- Li H, Helm PA, Paterson G, Metcalfe CD (2011) The effects of dissolved organic matter and pH on sampling rates for polar organic chemical integrative samplers (POCIS). *Chemosphere* 83:271–280
- Liess M, Schulz R, Liess MHD, Rother B, Kreuzig R (1999) Determination of insecticide contamination in agricultural head-water streams. *Water Res* 33:239–247
- Lisalde S, Mazzella N, Fauvel V, François D, Mazellier P, Legube B (2011) Liquid chromatography coupled with tandem mass spectrometry method for thirty-three pesticides in natural water and comparison of performance between classical solid phase extraction and passive sampling approaches. *J Chromatogr A* 1218:1492–1502
- MacLeod S, McClure E, Wong C (2007) Laboratory calibration and field deployment of the Polar Organic Chemical Integrative Sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water. *Environ. Toxicol. and Chem.*, pp. 2517–2529
- Martínez Bueno MJ, Hernando MD, Agüera A, Fernández-Alba AR (2009) Application of passive sampling devices for screening of micro-pollutants in marine aquaculture using LC-MS/MS. *Talanta* 77:1518–1527
- Mazzella N, Dubernet JF, Delmas F (2007) Determination of kinetic and equilibrium regimes in the operation of polar organic

- chemical integrative samplers: application to the passive sampling of the polar herbicides in aquatic environments. *J Chromatogr A* 1154:42–51
- Morin N, Cécile M, Coquery M, Jérôme R (2012) Chemical calibration, performance, validation and applications of the polar organic chemical integrative sampler (POCIS) in aquatic environments. *Trend Anal Chem* 36:144
- Munaron D, Tapie N, Budzinski Hélène, Andral B, Gonzalez JL (2011) Pharmaceuticals, alkylphenols and pesticides in Mediterranean coastal waters: Results from a pilot survey using passive samplers. *Estuar Coast Shelf S*, doi:10.1016/j.eess.2011.09.009 (in press)
- O'Brien D, Komarova T, Mueller JF (2012) Determination of deployment specific chemical uptake rates for SPMD and PDMS using a passive flow monitor. *Mar Pollut Bull* 64(5):1005–1011
- Pesce S, Morin S, Lissalde S, Montuelle B, Mazzella N (2011) Combining polar organic chemical integrative samplers (POCIS) with toxicity testing to evaluate pesticide mixture effects on natural phototrophic biofilms. *Environ Pollut* 159:735–741
- Petty JD, Huckins JN, Alvarez DA, Brumbaugh WG, Cranor WL, Gale RW, Rastall AC, Jones-Lepp T, Leiker TJ, Rostad CE, Furlong ET (2004) A holistic passive integrative sampling approach for assessing the presence and potential impacts of waterborne environmental contaminants. *Chemosphere* 54:695–705
- Schwarzenbach RP, Escher BI, Fenner K, Hofstetter TB, Johnson CA, von Gunten U, Wehrli B (2006) The challenge of micropollutants in aquatic systems. *Science* 313:1072–1077
- Shaw M, Eaglesham G, Mueller JF (2009) Uptake and release of polar compounds in SDB-RPS Empore™ disks; implications for their use as passive samplers. *Chemosphere* 75:1–7
- Thomatos AA, Zacharias I, Hela D, Konstantinou I (2011) Passive sampling of selected pesticides in aquatic environment using polar organic chemical integrative samplers. *Environ Sci Pollut Res* 18:1222–1233
- Togola A, Budzinski H (2007) Development of polar organic compounds integrative samplers for analysis of pharmaceuticals in aquatic systems. *Anal Chem* 79:6734–6741
- Vrana B, Mills GA, Kotterman M, Leonards P, Booij K, Greenwood R (2007) Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water. *Environ Pollut* 145–3:895–904

In-Situ calibration of POCIS for the sampling of polar pesticides and metabolites in surface water

Imtiaz Ibrahim^{a,b}, Anne Togola^a, Catherine Gonzalez^b.

^{a*}Bureau de recherche géologiques et minières, Laboratory division, 3 avenue Claude Guillemin, 45100 Orléans, France.

^{b*}Ecole des mines d'Alès, LGEI Center, 6 Avenue de Clavieres, 30319 Alès, France.

Authors

I. Ibrahim

^a*Bureau de recherche géologiques et minières (BRGM), Laboratory Division, 3 avenue Claude Guillemin, 45100 Orléans, France*

^b*Ecole des mines d'Alès (EMA), LGEI Center, 6 Avenue de Clavieres, 30319 Alès, France*

i.imtiaz@mines-ales.fr

Tel: (+33)4.66.78.27.22; Fax: (+33)4.66.78.27.01

A. Togola

^a*Bureau de recherche géologiques et minières (BRGM), Laboratory Division, 3 avenue Claude Guillemin, 45100 Orléans, France*

a.togola@brgm.fr

Tel: (+33)2.38.64.38.36 ; Fax: (+33)2.38.64.39.25.

C. Gonzalez

^b*Ecole des mines d'Alès (EMA), LGEI Center, 6 Avenue de Clavieres, 30319 Alès, France*

catherine.gonzalez@mines-ales.fr

Tel: (+33)4.66.78.27.65; Fax: (+33)4.66.78.27.01

Abstract

Over the past years, passive sampling devices have been successfully used for the monitoring of various pollutants in water. The present work studied the uptake kinetics in surface water of ten polar pesticides and metabolites, using pharmaceutical POCIS samplers. The aim was to determine sampling rates from in-situ calibration and to compare results with those obtained earlier under laboratory conditions, with the final objective of assessing the impact of environmental conditions on POCIS field performance. Field results showed a low efficiency of POCIS uptake capacity for moderately polar compounds, such as propiconazole ($\log K_{ow}=3.72$) and tebuconazole ($\log K_{ow}=3.7$), that were present in the aqueous phase at very low levels. The in-situ sampling rates obtained in this study ranged from 169 to 479 mL g⁻¹ day⁻¹ and differ by a factor of 3 to 7.5 from Rs determined under laboratory conditions.

Highlights

- In-situ calibration of POCIS
- Sampling rate determination of pesticides and metabolites
- Comparison of sampling rate obtained under in-situ and laboratory conditions
- Environmental factors influencing the uptake rate of POCIS samplers

Keywords

POCIS, in-situ calibration, pesticides and metabolites

1. Introduction

Pesticide pollution of the aquatic environment is among the most widely discussed topics in environmental issues. The ecotoxicological risk of these compounds requires regular monitoring for assessing the water quality. Traditional environmental monitoring programs are based on the collection of several spot samples at specific sites at fixed time intervals and using expensive analytical methods. Contaminant concentrations can vary over time and such traditional monitoring strategies may miss fluctuations in pollutant levels; moreover, they are sometimes not efficient for detecting and quantifying micropollutants present in ultra-trace to trace levels in water [1]. Over the past years, passive sampling devices have been successfully used for the monitoring of various pollutants in surface- and ground-waters [2]. The principle of passive sampling in water has been well described in the literature [3, 4], and passive sampling technology is now well developed for measuring non-polar organic compounds in aquatic environments. Several designs of such devices are available either as experimental prototypes or as commercial products [5]. Today, two passive samplers are used for polar organic contaminants: the polar organic integrative sampler (POCIS) and the Chemcatcher with a polar configuration. Chemcatcher is composed of a polytetrafluoroethylene (PTFE) or polycarbonate body containing an Empore disk as a receiving phase, covered by a polyethersulfone (PES) microporous membrane, coupled with various receiving phases, such as [6, 7], SDB-XC [8, 9], or SDB-RPS [10, 11]. The POCIS consists of a solid sequestration phase (sorbent) between two hydrophilic microporous PES membranes. Two configurations are commercially available: pharmaceutical-POCIS (pharm-POCIS) containing Oasis™ HLB sorbent, and pesticide-POCIS (pest-POCIS) based on polystyrene divinylbenzene sorbent, combined with active carbon [12]. This sampler can retain a wide range of polar organic pollutants from different classes of organic compounds, such as pesticides, non-ionic detergents, polar pharmaceuticals, or natural and synthetic hormones [13]. Due to their high capacity for accumulating target pollutants present in an aquatic medium, passive samplers have contributed to decreasing the detection limits of analytical methods. Passive samplers can be used as a quantitative tool for determining time-weighted average (TWA) concentrations for a given compound and over a specific period.

In order to estimate the water concentrations of pollutants from accumulated amounts in the sampler, laboratory or in-situ calibration data are required for estimating the sampling rate (Rs) for each compound. The Rs of passive samplers depends on the physico-chemical properties of the chemicals (e.g. molecular weight, structure and hydrophobicity) and on environmental conditions, such as temperature [6, 14], water flow rate/turbulence [8, 9, 15] and dissolved organic carbon [16-18]. The challenge is to obtain TWA concentrations that are sufficiently representative of the real pollution levels in the aquatic medium. This goal is mainly dependent upon the calibration of the passive sampler, generally done under controlled conditions at laboratory scale. However, as the field environment is very different from laboratory conditions, the use of inappropriate laboratory-derived sampling rates for calculating TWA concentrations from passive samplers exposed in the field, can lead to an inaccurate evaluation of the real pollution levels [19-25]. In order to obtain representative concentrations from a passive sampler, it is necessary to correct the laboratory-sampling rates (Lab-Rs) for considering the exposure conditions. The approach based on the use of a performance reference compound (PRC) can be used for determining in-situ sampling rates more specific for field conditions, allowing to calculate acceptably realistic TWA concentrations [3, 26, 27].

The use of PRCs as an in-situ calibration method was first proposed and demonstrated for semi-permeable membrane devices (SPMDs) [28, 29] and the concept then was successfully applied to passive samplers for other non-polar chemicals [27, 30, 31]. This approach now is routinely adopted for sampling non-polar organic pollutants, where uptake into the receiving phase depends on partition, and the uptake and offloading kinetics are isotropic. Theoretically, the PRC approach cannot be easily transferred to Chemcatcher and POCIS devices because of the differences between adsorption and desorption mechanisms on solid sorption phases compared to the solute partitioning that occurs in the triolein receiving phase of SPMDs. The possibility of using PRCs for Chemcatcher has been evaluated and validated for its hydrophobic configuration [27]. Concerning the polar configuration of Chemcatcher, isotropic behavior was found for tryclopypyr in samplers equipped with SDB-XC disks [32], and lately three potential PRCs were found when using C18 SPE disks as receiving phase during a calibration test of pharmaceuticals and endocrine disruptors[33]. However, so far no field studies have evaluated the performance of these compounds for correcting the laboratory-sampling rates and for obtaining reliable concentrations from these polar Chemcatcher configurations. Up to now, very few PRCs have

been tested for POCIS samplers [12, 22]. Currently, deisopropylatrazine-d5 (DIA-d5) is the only potential PRC reported for pharm-POCIS [26], and was successfully used for correcting laboratory Rs for pesticides in river water [21, 34]. However, further improvement and validation are needed for using DIA-d5 as PRC. The Passive Flow monitor [35] is another approach for considering environmental variations. This tool is based on the dissolution of gypsum for measuring the average water velocity to which a sampler has been exposed.

In order to understand the influence of environmental conditions on passive sampling, and to validate in-situ POCIS performance, another approach consists in deploying the samplers in the field for determining the in-situ Rs values by measuring simultaneously target-compound concentrations in water and in the samplers during the exposure period. However, this method requires the presence of quantifiable levels of target compounds in the studied medium that should remain relatively constant throughout the exposure period. To date, only few values of in-situ Rs have been published [24, 34, 36].

The aim of the present work was threefold: 1) Study the uptake kinetics in surface water of a range of polar pesticides and metabolites by pharm-POCIS samplers, in order to determine sampling rates by in-situ calibration. 2) Compare these results with those obtained previously under laboratory conditions for assessing the impact of environmental conditions on POCIS field performance. 3) Evaluate the effectiveness of POCIS for determining TWA concentrations in the aquatic medium, compared with the classical spot sampling method.

2. Experimental work

2.1. Materials and chemicals

All analytical standards (purity >98%) were purchased from Dr. Ehrenstorfer (CIL, Sainte-Foy-La Grande, France), including deuterated labeled compounds, and atrazine-d5 (97.5%) and simazine-d10 (98%) that were used for recovery and analytical control, respectively. Acetonitrile and methanol (HPLC reagent grade) were obtained from Fisher Chemical. Water used for experimental processes was generated from a Millipore Direct-Ultrapure Water Systems. Oasis™ HLB extraction cartridges (500 mg, 60 µm) were purchased from Waters Corporation and a Visiprep SPE vacuum manifold was supplied by Supelco (Bellefonte, USA). GF/F glass-fiber filters (0.7 µm pore size) were from Whatman (Maidstone, England), and the POCIS were purchased from Exposmeter SA (Tavelsjö, Sweden). These were of the

pharmaceutical configuration, each filled with approximately 230 mg Oasis™ HLB sorbent and having a sampling surface area of 41 cm². Empty polypropylene SPE tubes with polyethylene frits were purchased from Supelco (Bellefonte, USA).

2.2. Site selection and sampling strategy

The sampling area for the study is located in the Bas-Rhône Languedoc (BRL) canal, more precisely in the 'Aristide Dumont' water-pumping station on the Rhône River at Pichegu in the township of Bellegard (Gard Dept., Fig. 1). The BRL canal or "Philippe Lamour channel" is an irrigation canal bringing water from the Rhône River to the south of the Gard and the east of the Hérault departments. The canal has a trapezoid cross-section, and is concrete-lined along the edges and the bottom. The section of the inlet channel is 120 m² with an average depth of 4 m. The edges of the channel are monitored and maintained to prevent intrusion of any outdoor pollution. This channel was designed and is managed by the national BRL company, which operates major water production and distribution installations in part of the Languedoc-Roussillon Region. The Rhône water is taken upstream of Arles city and is led by a 12-km channel to the Aristide Dumont pumping station at Pichegu. This station allows the irrigation of more than 36,000 hectares of agricultural land in southern France. This water is also used in six water-treatment plants for the production of drinking water. Previous investigations revealed the presence of some pesticides in the water at relatively constant levels over a long enough period to provide reliable sampling rates.

The present field campaign took place at Pichegu station for three weeks (20 February to 14 March 2012). On the day of deployment (20/02/2012), the samplers were placed in homemade cages built with a mesh that lets water run through without changing the water flow within the cage. Each cage contained two POCIS. During transport to the field, the cages were covered with aluminum-foil sheets in order to minimize contamination. On site, the six cages were submerged simultaneously at a depth of 1 m. In order to maintain this position, each cage was tied with a rope fixed to a metal barrier.

2.3. Sampler retrieval and water sampling

On the day of deployment, two grab water samples of one liter were collected in cleaned amber glass bottles on the spot where each cage was immersed. In order to study the pesticide-uptake kinetics of the samplers, one cage was removed from the water after 3, 7, 10, 14, 17 and 21 days after deployment. A duplicate water sample was collected at the same time. A field blank was used as quality control, being transported to the site and exposed to the air each time the immersed samplers were retrieved from water. The retrieved POCIS samplers were rinsed with ultrapure water, wrapped in aluminum foil, placed in a plastic bag and stored under cooled conditions during transport to the laboratory. In order to assess the influence of environmental conditions on the POCIS sampling efficiency, the water flow velocity and the physico-chemical parameters of the water were measured during the different field interventions.

The physico-chemical parameters were obtained with a Pastel UV portable spectrophotometer (SECOMAM), which, through spectral deconvolution, simultaneously estimates general (COD, BOD, TOC, SM) and specific (nitrate, phenol, surfactants, etc.) parameters. The UV spectrum is restituted as a linear combination of reference spectra, which are either pure compound spectra (nitrate, surfactant) or aggregate spectra (SM, colloids).

Even though Pastel UV can measure nitrate, ionic chromatography was preferred for the simultaneous analysis of nitrate and orthophosphate. This was done with an IC-PAK A HR WATERS column with borate/gluconate as eluent at 1.0 ml/min, detected with a conductivity detector (WATERS).

Conductivity and pH were measured in-situ with specific probes. A current meter (HYDREKA, model 801, Saint Cyr au Mont d'Or, France) measured water-flow velocity.

2.4. Extraction of analytes from water samples and POCIS samplers

The pesticides were usually extracted on the same day the samplers were retrieved. The collected 1 L water samples were filtered through GF/F filters to eliminate suspended matter, spiked with 100 ng of d5-atrazine, and extracted via solid phase extraction (SPE) using an OasisTM HLB cartridge.

Prior to extraction, the Oasis HLB cartridges were activated with 5 mL of acetonitrile under vacuum, followed by 5 mL of methanol and 5 mL of ultrapure water. The water samples were percolated through the cartridges at a flow rate of 20 mL/min⁻¹ with a Visiprep SPE manifold. The cartridges were then dried under vacuum for one hour before eluting the pesticides with 8 mL of acetonitrile, which was concentrated to 1 mL under a nitrogen stream. In the laboratory, each POCIS was opened on one side by cutting the PES membrane. The sorbent was then transferred into an empty solid-phase extraction tube packed with polyethylene (PE) frits of 20 µm porosity. The SPE tubes were then put on a Visiprep SPE vacuum manifold for drying the OasisTM HLB solid phase for 30 minutes under vacuum. Prior to extraction, 75 µL of atrazin-d5 (0.5 mg L⁻¹) was added to the sorbent. The pesticides were extracted by eluting under vacuum with 8 mL of acetonitrile. The eluate was reduced to 1 mL in a gentle stream of nitrogen and transferred to an autosampler vial for analysis. Field blanks were treated in the same manner as the deployed samplers. All extracts were spiked with 50 µL of deuterated internal standard simazine-d5 (2 mg L⁻¹) and analyzed by UPLC-MS/MS.

2.5. Chemical analysis

The passive samplers and spot water-sample extracts were analyzed by UPLC-MS/MS. Chromatographic separation was done with a Waters ACQUITY UPLC system (Waters, Guyancourt, France) using a 150 mm × 2.1 mm × 1.7 µm ACQUITY BEH C18 column. The mobile phase was composed of water (0.05% formic acid) and acetonitrile (0.05% formic acid) at a constant flow of 0.4 mL/min. The gradient was programmed to increase the amount of acetonitrile from 0% to 100% in 7.5 min, with stabilization at 100% for 1.5 min before returning to the initial conditions in 0.3 min. These conditions were maintained for 15 min. Mass spectrometry detection was done with a Quattro Premier XE MS/MS (Waters, Guyancourt, France), equipped with an ESI interface and controlled by MassLynx software. The ESI polarity ionization was set to the positive mode (ESI+). Mass spectra were generated in the multiple reaction-monitoring mode (MRM); their acquisition for each compound was done by registering two characteristic fragments; one transition was used for quantitation and the other one for confirmation.

2.6. R_s calculation

For an exposure time corresponding to the linear uptake region, the amount of analyte accumulated in the sampler can be described by equation (1):

$$M_s = (V_s K_{sw} k_e) C_w T = R_s C_w T \quad (1)$$

where M_s is the mass of the analyte accumulated in the sampler (ng), C_w is the average concentration of the compound in water (ng L⁻¹) during the sampling time (T), K_{sw} is the sampler-water partition coefficient, and k_e is the exchange rate constant. R_s is the sampling rate of the sampler (L day⁻¹) representing the equivalent extracted water volume per unit of time for a given compound.

If analyte concentrations in the aqueous medium remain constant during the calibration campaign, the sampling rate for each compound can be calculated with equation (1). This is done by dividing the slope of the linear curves describing the pollutant uptakes in POCIS samplers by their respective mean concentrations in the aqueous phase calculated from the 14 water samples taken during the 21 days of campaign.

The time-weighted average concentrations of pesticides and their metabolites during the sampling period (C_w ng L⁻¹) are calculated with equation (1) from the amount of analyte accumulated in the sampler, which is determined after extraction and UPLC-MS/MS analysis.

3. Results and discussion

3.1 Water sample analyses

The water temperature and conductivity measured during the field experiment ranged respectively from 5 to 10 °C and from 410 to 464 μS cm⁻¹ (Table 1). The quality of the aqueous medium did not significantly change during the 21-day trial. The average water velocity measured near the cages at a depth of 1 m was around 2.6 cm S⁻¹.

Overall, 13 compounds were detected in the water samples, including triazines (atrazine, simazine, terbuthylazine), phenylureas (isoproturon IPU; diuron, chlortoluron), conazoles (tebuconazole, propiconazole), chloroacetanilides (metolachlor), phenylamides (metalaxyl) and triazine metabolites (deethylatrazine DEA, deisopropylatrazine DIA,

deethylterbuthylazine DET). Most of these compounds occurred at very low levels ($<8 \text{ ng L}^{-1}$) in the water samples. Among the quantified compounds, reasonably stable water concentrations were obtained for most during the the 21-day trial (Fig. 2). Five compounds had very stable concentrations in water (C_w) with a coefficient of variation (CV) below 10% and six compounds had fairly stable C_w values, with a CV between 10 and 20%. However, considerable variation was observed for the metolachlor concentration (CV=69%) and tebuconazole (CV=41%) over the exposure period (Fig. 2). The concentration profile of metolachlor showed a variation between 2.5 and 27 ng L^{-1} with a peak detected from the 7th to the 10th day of exposure, after which the concentration decreased to 10 ng L^{-1} (Fig. 4).

3.2 Uptakes of POCIS samplers

At the end of the field trial, POCIS analyses showed the presence of the 13 compounds previously quantified in the water samples. For most of those compounds, their uptakes by the POCIS samplers were gradual and linear over the experimental 21-day period (Fig. 3). Linear regression correlation coefficients (R^2) were in the range of 0.68–0.97 (Table 2). When looking at the accumulation trend of atrazine and its metabolite DEA (Fig. 3), we see a similar uptake rate for these two compounds for the 21 days, while the accumulation of DIA follows a curvilinear pattern. In fact, DIA is linearly accumulated during the first seven days of exposure, after which its uptake curve tends to a curvilinear phase, modeled with a second-order polynomial function ($R^2=0.78$). A similar observation was made during laboratory calibration of POCIS for sampling polar pesticides and metabolites [37]. Figure 4 shows the uptake curve of metolachlor by POCIS and its concentration profile in water over the 21 days. Accumulation of this pesticide in the sampler followed a linear pattern with a slight increase in uptake between days 10 and 14, which is the interval corresponding to the appearance of the metolachlor concentration peak in the aqueous phase. As the duration of the pollution event was quite short compared to the total exposure time of the sampler, this pollution peak was smoothed and integrated by the POCIS. The two less polar compounds, propiconazole ($\log K_{ow}=3.72$) and tebuconazole ($\log K_{ow}=3.7$), were only found at quantifiable levels in POCIS sampled during 17th and the 21th exposure days, respectively, for which reason it was not possible to determine in-situ R_s values for these compounds. However, different phenomena could explain these results. The sorption of these compounds onto natural organic matter, generally controlled by their hydrophobicity and characterized by the octanol-water partition coefficient (K_{ow}), could limit their uptake by the sampler membrane surface (pore

size 100 nm), although several studies [8, 27] have classified compounds with $\log K_{ow}$ between 2.5 and 4.3 as slightly hydrophilic with a medium sorption potential onto organic matter. Among the 13 compounds detected in water, seven molecules have a $\log K_{ow} > 2.5$ (diuron, atrazin, IPU, metolachlor, terbuthylazine, tebuconazole, propiconazole) with a $\log K_{ow}$ in the range of 2.68-3.72. However, the K_{ow} does not only drive the sorption of chemicals onto organic matter. Other parameters, such as the nature and chemical structure of the organic matter (humic and fulvic acids) and the pH of the aqueous phase, can affect the sorption process of pollutants onto natural organic matter in water [38, 39].

Another phenomenon that can limit the accumulation of these compounds by POCIS is the different barrier resistance to the mass transfer of contaminants in the sampler. Equation (2) describes the exchange kinetics between water and the sampler [40]:

$$C_s = C_w K_{sw} [(1 - \exp(-k_e t))] \quad (2)$$

where K_{sw} is the sampler-water partition coefficient, C_s represents the pollutant concentrations in the sampler, C_w is the TWA concentration of the compound in water for the exposure time t , and k_e is the exchange rate constant, also given by equation (3):

$$k_e = (k_0 A) / (K_{sw} V_s) \quad (3)$$

where A et V_s represent, respectively, the surface exchange of the sampler and the volume of the receiving phase, and k_0 the overall mass transfer coefficient, which includes different diffusion resistance barriers, such as the water boundary layer (WBL) and the diffusion membrane. An increase in hydrodynamic turbulence reduces the resistance of the WBL and thus increases the accumulation of analyte in the sampler.

Uptake by the sampler occurs through several layers, the WBL and the polyethersulfone (PES) membrane. A lag time is attributed to the time it takes for the compound to pass through the diffusive barriers (WBL, PES diffusion membrane and biofilm in case of bio-fouling) before it can be detected in the sorbent phase. A lag time occurs if a steady-state condition across these layers is not rapidly established. Vermeirssen et al. [41] noticed an increase in the $C_{PES}/C_{sorbent}$ ratios with $\log K_{ow}$ of studied compounds. Compounds with higher

$\log K_{ow}$ values tended to be retained more by the PES membrane. High levels of absorption into PES correlated with a delay in transfer of the compound from water through the PES to the sorbent. For POCIS, [42] reported the occurrence of a lag-phase for compounds with $\log K_{ow}$ values exceeding 3.1.

An interesting point concerns the effects of water temperature on POCIS uptake. Generally, an increase in water temperature improves the mass transfer of analytes from water to the receiving phase of the sampler, by modifying their solubility in water and increasing the diffusion coefficients across diffusion barriers. In this case, however, due to a low variation in water temperature during the exposure period, the linear uptake of compounds by the sampler was not affected (Fig. 3).

3.3 In-situ sampling rates and comparison with lab- R_s

Table 2 presents the in-situ sampling rates expressed in $\text{mL g}^{-1} \text{day}^{-1}$ of pesticides and those determined previously under controlled laboratory conditions [37]. The calculated in-situ- R_s values ranged from 169 to 479 $\text{mL g}^{-1} \text{day}^{-1}$. The R_s of metolachlor was calculated: despite a significant variability of its aqueous concentration during the experiment caused by a pollution peak, accumulation of this pesticide in the sampler followed a linear pattern (Fig. 4). For most of the compounds, the field-sampling rates were significantly lower—by a factor of 3-5—than those of the laboratory experiment, except DET that had a ratio of 7.5. During the field experiment, the uptake of DET by POCIS was very slow compared to the other compounds, which explains the obtained ratio ($R_{s\text{-lab}}/R_{s\text{-in-situ}}$). The laboratory calibration experiment was conducted in a continuous water flow-through exposure system using tap water at 21 °C with a relatively high flow velocity (11.5 cm s^{-1}). The low water turbulence observed in the field, characterized by an average water velocity of 2.6 cm s^{-1} , can considerably affect analyte accumulation in POCIS. It should be noted that the water velocity measured in the field was four times lower than that in the laboratory experiment. Previous studies at laboratory scale showed that hydrodynamics significantly affect analyte uptake by POCIS, particularly between exposure conditions conducted while stirring or under quiescent conditions [16]. Determination of pesticide sampling rates in the laboratory was carried out by exposing POCIS samplers in a microcosm under stirred and non-stirred conditions [43]. R_s values calculated from these two exposure conditions differ by a factor of 3-6 for most of the tested compounds. The influence of water flow rate on the uptake of polar organic

contaminants into POCIS was also evaluated by [15], in experiments conducted with samplers deployed in a pilot channel system through which water flow varied between 2.6 and 37 cm.s⁻¹. Their results indicated an increase of the contaminant uptake into POCIS with increasing flow rate, but these effects were relatively small (less than two-fold) for most of the tested compounds. As explained above, water turbulence increases the mass-transfer coefficient (k_0), and thus R_s , by reducing the thickness of the diffusion boundary layer. An effect of hydrodynamic variation on R_s was observed in several earlier studies involving SPMD and Chemcatcher samplers [8, 9, 27, 29].

A low water temperature can affect the mass transfer of analytes from water to POCIS through decreasing their uptake kinetics. The water-temperature dependency of uptake for polar compounds was investigated for the polar Chemcatcher, which demonstrated an increase in sampling rates by a factor of 2 over a 20 °C temperature range [6]. Only one study, concerning the effect of temperature on the uptake of organic contaminants by POCIS samplers has been published in the literature [44]. In this study, laboratory calibration was conducted for two temperatures, 5 and 21 °C, showing an increase in the POCIS sampling rate for most of the pharmaceutical compounds tested. The temperature can affect mass transfer across the water boundary layer by modifying the viscosity of the water and thus the aqueous diffusion coefficient of the compound. This coefficient also depends on the molecular weight and polarity of the compound [45].

The type of water used for the calibration may also influence the accumulation of target compounds in POCIS. The impact of the water matrix effect on POCIS sampling rates for pharmaceuticals showed great differences when comparing deionized water, tap water and natural lake water [18].

For our study, the time-weighted average (TWA) concentration of the ten detected compounds was calculated from the mass accumulated in POCIS samplers after 21 days exposure using R_s -lab and R_s -in-situ. The values were compared with the average water concentrations obtained from spot samples over the 21 days (Fig. 5). Because lab conditions (in particular flow velocity) influence uptake rates, the calculated concentrations are not in accordance with the spot sampling concentrations (average water concentrations over 21 days). In this case, concentrations are underestimated by a factor ranging between 2 and 4.

4. Conclusions

The field calibration of pharmaceutical configuration POCIS samplers was done in a channel network where water comes from Rhône river water. The BRL canal was used as a full-scale pilot site, where physico-chemical parameters, flow velocity and temperature were monitored. Based on those experimental conditions, we determined the in-situ sampling rates of some polar pesticides and their associated metabolites found in the water. Calibration results revealed integrative linear uptakes of ten compounds over a 21-day exposure period, except DIA, whose accumulation in POCIS followed a curvilinear pattern. The low variability of water temperature during the exposure period did not affect the integrative uptake of the POCIS sampler, and thus the linear model for determining the accumulation rate (R_s) was successfully applied. Field results showed a low efficiency of the POCIS uptake capacity for moderately polar compounds such as propiconazole ($\log K_{ow}=3.72$) and tebuconazole ($\log K_{ow}=3.7$), which were present in the aqueous phase at very low levels. The in-situ sampling rates obtained in this study range from 169 to 479 mL g⁻¹ day⁻¹ and differ from a factor of 3 to 7.5 with the R_s values determined under laboratory conditions [37]. As shown by this study, the use of laboratory sampling rates for calculating TWA concentrations of pesticides and metabolites from the accumulated mass of analytes in exposed samplers may lead to a significant underestimation of the real concentration values. There was good agreement between concentrations obtained from spot sampling and those from POCIS, highlighting the potential benefits of this tool for water-quality monitoring.

POCIS samplers can give reliable estimates of ambient pesticide concentrations in water and can provide a holistic picture of the presence of these compounds in the aquatic medium. The in-situ sampling rates seem to be more reliable than the laboratory ones, because they take into account environmental conditions. However, in-situ calibration is still an exploratory approach that needs more data and fieldwork to evaluate its performance and applicability for measuring TWA concentrations in various waters and under different environmental conditions. One line of investigation could be to correct lab-sampling rates by considering the main factor that seems to affect passive sampling accumulation capacity: i.e. flow velocity. The use of a passive flow monitor needs further investigation as well, and a channel with flow control and natural water is a good setting for developing and validating passive samplers as suitable tools. A new experiment will thus take place in the same channel network, but with different hydrodynamic conditions, to confirm these hypotheses.

- [1] S. Seethapathy, T. Gorecki, X. Li, 50 Years Journal of Chromatography, 1184 (2008) 234-253.
- [2] F. Stuer-Lauridsen, Environmental Pollution, 136 (2005) 503-524.
- [3] K. Booij, B. Vrana, J.N. Huckins, Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring, in: G.M.a.B.V. R. Greenwood (Ed.) Comprehensive Analytical Chemistry; Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring, Elsevier, 2007, pp. 141-169.
- [4] T. Gorecki, J. Namiesnik, Trends in analytical chemistry, 21 (2002) 276-291.
- [5] B. Vrana, I.J. Allan, R. Greenwood, G.A. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, G. Morrison, TrAC Trends in Analytical Chemistry, 24 (2005) 845-868.
- [6] R. Greenwood, G.A. Mills, B. Vrana, I. Allan, R. Aguilar-Martinez, G. Morrison, Monitoring of priority pollutants in water using chemcatcher passive sampling devices, in: G.M.a.B.V. R. Greenwood (Ed.) Passive Sampling Techniques in Environmental Monitoring, Elsevier, 2007, pp. 199-229.
- [7] J.K. Kingston, R. Greenwood, G.A. Mills, G.M. Morrison, L.B. Persson, Journal of Environmental Monitoring, 2 (2000) 487-495.
- [8] R. Gunold, R.B. Schäfer, A. Paschke, G. Schüürmann, M. Liess, Environmental Pollution, 155 (2008) 52-60.
- [9] E.L.M. Vermeirssen, N. Bramaz, J. Hollender, H. Singer, B.I. Escher, Water research, 43 (2009) 903-914.
- [10] M. Shaw, G. Eaglesham, J.F. Mueller, Chemosphere, 75 (2009) 1-7.
- [11] B.S. Stephens, A.P. Kapernick, G. Eaglesham, J.F. Mueller, Marine pollution bulletin, 58 (2009) 1116-1122.
- [12] D.A. Alvarez, J.D. Petty, J.N. Huckins, T.L. Jones-Lepp, D.T. Getting, J.P. Goddard, S.E. Manahan, Environmental Toxicology and Chemistry, 23 (2004) 1640-1648.
- [13] S. Pesce, S. Morin, S. Lissalde, B. Montuelle, N. Mazzella, Environmental Pollution, 159 (2011) 735-741.
- [14] B. Vrana, G.A. Mills, M. Kotterman, P. Leonards, K. Booij, R. Greenwood, Ozone at the Intensive Monitoring Plots in SW Europe, 145 (2007) 895-904.
- [15] H. Li, E.L. Vermeirssen, P.A. Helm, C.D. Metcalfe, Environmental Toxicology and Chemistry, 29 (2010) 2461-2469.
- [16] L. Charlestra, A. Amirbahman, D.L. Courtemanch, D.A. Alvarez, H. Patterson, Environmental Pollution, 169 (2012) 98-104.
- [17] J.N. Huckins, K. Booij, J.D. Petty, Monitors of Organic Chemicals in the Environment. Semipermeable Membrane Devices, Springer, 2006.
- [18] H. Li, P.A. Helm, G. Paterson, C.D. Metcalfe, Chemosphere, 83 (2011) 271-280.
- [19] A. Arditoglou, D. Voutsas, Environmental Pollution, 156 (2008) 316-324.
- [20] J.r. Burhenne, M. Ludwig, M. Spiteller, Environmental Science and Pollution Research, 4 (1997) 61-67.
- [21] S. Lissalde, N. Mazzella, V. Fauvelle, Delmas, P. Mazellier, B. Legube, Journal of Chromatography A, 1218 (2011) 1492-1502.
- [22] C. Miege, N. Mazzella, S. Schiavone, A. Dabrin, C. Berho, J.P. Ghestem, C. Gonzalez, J.L. Gonzalez, B. Lalere, S. Lardy-Fontan, B. Lepot, D. Munaron, C. Tixier, A. Togola, M. Coquery, Trac-Trends in Analytical Chemistry, 36 (2012) 128-143.
- [23] A.-A. Thomatou, I. Zacharias, D. Hela, I. Konstantinou, Environmental Science and Pollution Research, 18 (2011) 1222-1233.
- [24] Z. Zhang, A. Hibberd, J.L. Zhou, Analytica Chimica Acta, 607 (2008) 37-44.
- [25] M.J. Martínez Bueno, M.D. Hernando, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Talanta, 77 (2009) 1518-1527.
- [26] N. Mazzella, J.-F. Dubernet, Delmas, Journal of Chromatography A, 1154 (2007) 42-51.
- [27] B. Vrana, G.A. Mills, E. Dominiak, R. Greenwood, Environmental Pollution, 142 (2006) 333-343.
- [28] K. Booij, H.M. Sleiderink, F. Smedes, Environmental Toxicology and Chemistry, 17 (1998) 1236-1245.

- [29] J.N. Huckins, J.D. Petty, J.A. Lebo, F.V. Almeida, K. Booij, D.A. Alvarez, W.L. Cranor, R.C. Clark, B.B. Mogensen, *Environmental Science & Technology*, 36 (2002) 85-91.
- [30] M.E. Bartkow, K.C. Jones, K.E. Kennedy, N. Holling, D.W. Hawker, J.F. Muller, *Environmental Pollution*, 144 (2006) 365-370.
- [31] F. Smedes, Monitoring of chlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons by passive sampling in concert with deployed mussels, in: *Passive sampling techniques in environmental monitoring*, Elsevier, 2007.
- [32] A.T. Tran, R.V. Hyne, P. Doble, *Environmental toxicology and chemistry / SETAC*, 26 (2007) 435-443.
- [33] J. Camilleri, N. Morin, C. Miège, M. Coquery, C. Cren-Olive, *Journal of Chromatography A*, 1237 (2012) 37-45.
- [34] N. Mazzella, S. Lissalde, S. Moreira, F. Delmas, P. Mazellier, J.N. Huckins, *Environmental science and Technology*, 44 (2010) 1713-1719.
- [35] D. O'Brien, T. Komarova, J.F. Mueller, *Marine Pollution Bulletin*, 64 (2012) 1005-1011.
- [36] R. Jacquet, C. Miège, P. Bados, S. Schiavone, M. Coquery, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 31 (2012) 279-288.
- [37] I. Ibrahim, A. Togola, C. Gonzalez, *Environmental Science and Pollution Research*, (2012) 1-9.
- [38] J.A. Magner, T.E. Alsberg, D. Broman, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395 (2009) 1525-1532.
- [39] A. Nikolaou, S. Meric, D. Fatta, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 387 (2007) 1225-1234.
- [40] J. Huckins, G.K. Manuweera, J.D. Petty, D. Mackay, L.J. A, *Environmental Science and Technology*, 27 (1993) 2489-2496.
- [41] E.L.M. Vermeirssen, C. Dietschweiler, B.I. Escher, J. Van Der Voet, J. Hollender, *Environmental Science and Technology*, 46 (2012) 6759-6766.
- [42] C. Harman, K.E. Tollefsen, O. Bøyum, K. Thomas, M. Grung, *Chemosphere*, 72 (2008) 1510-1516.
- [43] M.D. Hernando, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, M. Martinez-Bueno, D. Gabrielides, A. Fernandez-Alba, T. Albanis, in: 10th international conference on Environ Sci Technol., Kos Island, Grece, 2007.
- [44] A. Togola, H. Budzinski, *Analytical Chemistry*, 79 (2007) 6734-6741.
- [45] K. Booij, H.E. Hofmans, C.V. Fischer, E.M. Van Weerlee, *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 361-366.

Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne

NNT : **2013 EMSE 0692**

Imtiaz IBRAHIM

Speciality : Sciences et genie de l'environnement

Study of the applicability of passive samplers (POCIS and Chemcatcher® for monitoring pesticides in aquatic systems

Keywords : Polar pesticides, passive samplers, POCIS, Chemcatcher, surface and groundwater.

Abstract

Nowadays, pesticides are recognized as having adverse effects on the environment and human health. Monitoring the level of pesticides pollution in aquatic ecosystems involves the establishment of a sampling strategy based on a water spot sampling, followed by a stage of processing and analysis of samples. Furthermore, the concentration of these pollutants can fluctuate over time and therefore a low sampling frequency does not give a representative picture of the real level of pollution and cannot describe faithfully the changing of the quality of water bodies,

Thus, this work focuses on an alternative sampling method based on the use of passive samplers to monitor the level of contamination of surface and groundwater by pesticides.

Two types of passive samplers, the polar Chemcatcher® and POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) were studied in order to compare the effectiveness of these tools for the diagnosis and the monitoring of aquatic pollution by polar pesticides.

The first step of the study consists the validation of these two passive samplers, which is based on the laboratory and in-situ calibration of POCIS and polar Chemcatcher®, to allow their use as tools for quantitative analysis for the assessment of the average concentration of pesticides in water bodies.

The second part of the work is more focused on the applicability of these passive samplers for the study of the spatial distribution of pesticides, the identification of pollution sources and the assessment of pollutants transfer (surface water / groundwater).

Ecole Nationale Supérieure des Mines
de Saint-Etienne

NNT : 2013 EMSE 0692

Imtiaz IBRAHIM

Spécialité : Sciences et génie de l'environnement

**Etude de l'applicabilité des échantillonneurs passifs POCIS et Chemcatcher
pour le suivi des pesticides en milieux aquatiques**

Mot clefs : Pesticides polaires, échantillonneurs passifs, POCIS, Chemcatchers, eau de surface et souterraine.

Résumé

Les pesticides sont aujourd'hui reconnus comme ayant des effets néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine. La surveillance du niveau de pollution par les pesticides dans les écosystèmes aquatiques implique la mise en place d'une stratégie d'échantillonnage basée sur des prélèvements ponctuels, suivi d'une étape de traitement et d'analyse des échantillons.

Par ailleurs, la concentration de ces polluants est sujette à de nombreuses fluctuations et par conséquent une faible fréquence d'échantillonnage ne donne pas une image représentative du réel niveau de pollution et de l'évolution de la qualité des masses d'eau.

Ainsi, ce travail de recherche porte sur une méthode alternative d'échantillonnage basée sur l'utilisation d'échantillonneurs passifs, afin de suivre le niveau de contamination des eaux de surface et souterraines par les pesticides.

Deux types d'échantillonneurs passifs, les Chemcatchers (version polaire) et les POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler), ont été étudiés afin de comparer leurs efficacités comme outils de diagnostic et de surveillance de la pollution des milieux aquatiques par les pesticides polaires.

La première phase de l'étude concerne la validation de ces outils, basée sur la calibration en laboratoire et in-situ des POCIS et des Chemcatchers, afin de permettre leurs utilisations en tant qu'outils d'analyse quantitative pour l'évaluation de la concentration moyenne des pesticides dans les masses d'eau.

La deuxième partie du travail est plus orientée sur l'applicabilité de ces échantillonneurs passifs pour l'étude de la distribution spatiale des pesticides, de l'identification des sources de pollution et du transfert des polluants (eau de surface/eau souterraine).